

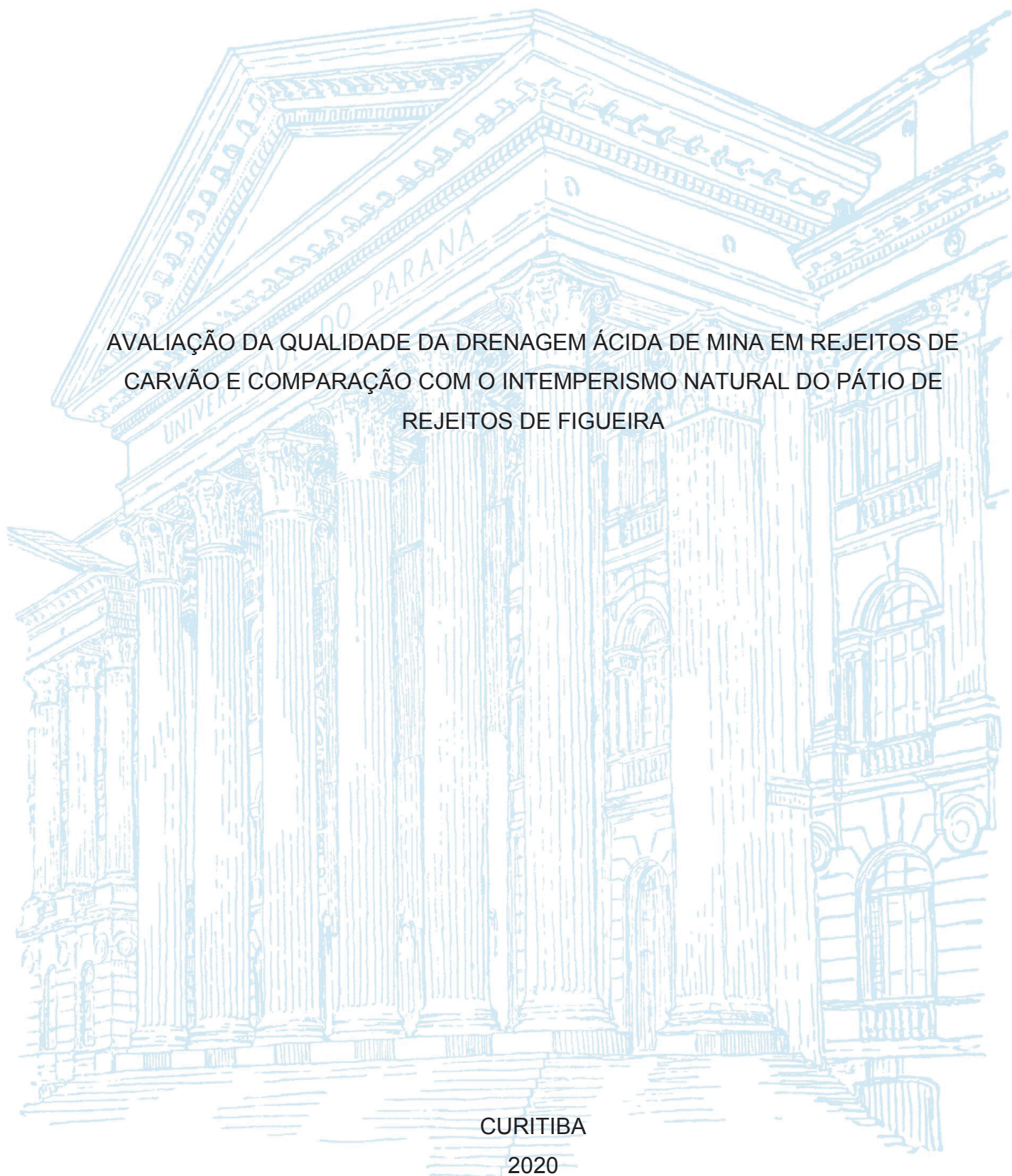
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATEUS JOÃO MUBECANE FILIPE MANHARAGE

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA EM REJEITOS DE
CARVÃO E COMPARAÇÃO COM O INTEMPERISMO NATURAL DO PÁTIO DE
REJEITOS DE FIGUEIRA

CURITIBA

2020



MATEUS JOÃO MUBECANE FILIPE MANHARAGE

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA EM REJEITOS DE
CARVÃO E COMPARAÇÃO COM O INTEMPERISMO NATURAL DO PÁTIO DE
REJEITOS DE FIGUEIRA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M277a Manharage, Mateus João Mubecane Filipe
Avaliação da qualidade da drenagem ácida de mina em rejeitos de
carvão e comparação com o intemperismo natural do pátio de
rejeitos de Figueira [recurso eletrônico] / Mateus João Mubecane
Filipe Manharage – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da
Terra, Programa de Pós-graduação em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho

1. Minas - Drenagem. 2. Contaminação – Água. I. Universidade
Federal do Paraná. II. Rosa Filho, Ernani Francisco da. III. Título.

CDD: 631.61

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO
PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-
GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO GEOLOGIA - 40001016028P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MATEUS JOAO MUBECANE FILIPE MANHARAGE** intitulada: **AValiação DA QUALIDADE DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA EM REJEITOS DE CARVÃO E COMPARAÇÃO COM O INTEMPERISMO NATURAL DO PÁTIO DE REJEITO DE FIGUEIRA**, sob orientação do Prof. Dr. ERNANI FRANCISCO DA ROSA FILHO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 07 de Agosto de 2020.

Assinatura Eletrônica

10/08/2020 10:38:17.0

ERNANI FRANCISCO DA ROSA FILHO

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

11/08/2020 12:00:27.0

ROSA MARIA SALGUEIRO MARQUES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE LISBOA)

Assinatura Eletrônica

29/09/2020 10:13:50.0

ANDRÉ VIRMOND LIMA BITTENCOURT

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

10/08/2020 09:23:03.0

FERNANDO JOAQUIM FERNANDES TAVARES ROCHA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE AVEIRO)

Assinatura Eletrônica

10/08/2020 14:51:39.0

ELEONORA MARIA GOUVÊA VASCONCELLOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO
PARANÁ)

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA-CENTRO POLITÉCNICO-UFPR - CURITIBA - Paraná - Brasil CEP 81531-990 - Tel: (41)
3361-3365 - E-mail: posgeol@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 4928

Para autenticar este documento/assinatura, acesse

<https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 49289

Dedico este trabalho a minha esposa Édica Carlos Tapanimara, as minhas filhas Diana e Imani, aos meus Pais Mubecane Filipe Manharage e Maria Mateus Materusse (falecida) aos meus irmãos Manuel, Isabel, Filipe, José, Domingos, Zacarias e Almerinda, e a toda família que souberam me dar forças nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela proteção e vida. Agradeço em especial ao Professor Doutor Ernani Francisco da Rosa Filho por me ter ajudado de forma incansável na condução deste trabalho e em momentos de vida social durante a minha estadia em Curitiba. Aos meus Professores da Pós-Graduação em Geologia da UFPR nomeadamente Sandro, André, Mantovani, Gustavo, Camila, Otávio, Hindi, Eleonora, por terem ajudado no esclarecimento de dúvidas pertinentes no trabalho. Agradeço aos Laboratórios LPH pelo espaço e pelas análises feitas, LAMIR pelas análises, Laboratório de Mineralogia de solos do Sector de Ciências Agrárias pelas análises, em especial a técnica Maria e Fabiana. Aos colegas da Pós-graduação Francesco Antoneli, Lara e Alice. Aos colegas Moçambicanos residentes em Curitiba Marcelino, Caisse, Idalécio, Jacob e outros o meu muito obrigado pelo carinho e amizade neste período que convivemos juntos. Estendo os meus agradecimentos ao Alex Gregório, Adilson Dalagassa e ao Filipe pela ajuda dada durante o trabalho.

O meu agradecimento especial à CAPES e, em particular ao Programa de Estudantes Convenio de Pós-Graduação (PECPG) pelo financiamento da bolsa de Doutorado. Agradeço igualmente à toda coordenação do Curso de Pós-Graduação em Geologia da UFPR que tornou possível a realização deste Curso.

Por último, mas não menos importante a Mineradora Cambuí, que ajudou na realização deste trabalho, em especial ao Eng. Nilo Schneider e ao Sancier da Silva Porto, e a todos colaboradores da mineradora.

A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao tamanho original
(ALBERT EINSTEIN)

RESUMO

A avaliação de qualidade da drenagem ácida de mina é muito importante para a gestão dos recursos hídricos, uma vez que possibilita uma rápida tomada de decisão sobre os potenciais elementos tóxicos que devem ser monitorados na qualidade da água. Como os carvões são potenciais geradores de problemas de drenagem ácida de mina, entender a mobilidade dos elementos traço potencialmente tóxicos (ETPs) presentes nos carvões é muito importante e isso exige o conhecimento dos modos de ocorrência destes elementos, que têm uma grande influência sobre sua mobilidade. Para entender estes fenômenos de mobilidade e associação de elementos traço em carvões de Figueira, Estado do Paraná, sul do Brasil, foi realizado este trabalho de avaliação de drenagem ácida a partir de rejeitos de mineração, com base em testes de preditivos de células de umidade que depois foram comparados com os dados de monitoramento realizado na mina de Carvão de Cambuí no período de 2013 à 2017. Adicionalmente foi realizado uma análise estatística dos dados de lixiviação usando o teste de correlação de Pearson para sugerir possíveis associações de elementos traço. O trabalho mostrou que a geoquímica dos lixiviados foi dominada pela dissolução de minerais secundários resultantes da oxidação da pirita, e que a pirita é a fonte de maioria dos minerais traço presente nos rejeitos. Por outro lado, o teste subestimou as taxas médias de liberação de Fe e Mn e superestimou as taxas médias de Al e Zn devido às diferentes condições existentes no campo e no laboratório.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina. Contaminação. Elementos traço. Associação orgânica e inorgânica. Mobilidade.

ABSTRACT

The evaluation on quality of acid mine drainage is very important for the management of water resources, since it allows a quick decision-making about the potential toxic elements that must be monitored in the water quality. As coals are potential generators of acid mine drainage problems, understanding the mobility of toxic elements present in coals is very important and this requires knowledge of the mode of occurrence of these elements in coal, which have a great influence on their mobility. To understand these phenomena of mobility and association of trace elements in coals from Figueira, State of Paraná, southern Brazil, we carried out this job to evaluate acid drainage from mining waste, based on predictive tests of humidity cells which were then compared with the monitoring data carried out at the Cambuí Mine Company from 2013 to 2017. Additionally, a statistical analysis of the leaching data was performed using Pearson's correlation test to suggest possible associations of trace elements. The work showed that leachate geochemistry was dominated by the dissolution of secondary minerals resulting from the oxidation of pyrite, and that pyrite is the source of most trace minerals present in the tailings. On the other hand, the test underestimated the elements such Fe and Mn and elements such Al and Zn due to the different conditions existing in the field and in the laboratory.

Keywords: Acid mine drainage. Contamination. Trace elements. Organic and inorganic association. Mobilization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- CAPACIDADE DE TAMPONAMENTO DOS MINERAIS DE UM DEPÓSITO HIPOTÉTICO	22
FIGURA 2 – EXPLICAÇÕES CONCEITUAIS PARA A VARIAÇÃO DA RAZÃO [Fe]/[SO ₄] DOS LIXIVIADO	27
FIGURA 3 – GRÁFICO MOBILIDADE DE ELEMENTOS TRAÇO EM RELAÇÃO À CARGA IÔNICA	31
FIGURA 4 – EXEMPLO DE PIRITA SINGENÉTICA FRAMBOIDAL	42
FIGURA 5 – EXEMPLO DE PIRITA EPIGENÉTICA	43
FIGURA 6 – GEOLOGIA DA MESORREGIÃO DO NORTE PIONEIRO PARANAENSE.....	61
FIGURA - 7 MAPA GEOLÓGICO DE FIGUEIRA.....	63
FIGURA 8 – MAPA GEOMORFOLÓGICO DO ESTADO DO PARANÁ	64
FIGURA 9 – UNIDADES AQUÍFERAS DO ESTADO DO PARANÁ.....	65
FIGURA 10 – PRECIPITAÇÃO AO LONGO DO 2013 – 2017	66
FIGURA 11 – PÁTIO DE REJEITO DA MINA DE CARVÃO DE FIGUEIRA.	68
FIGURA 12 – PÁTIO DE CINZAS	68
FIGURA 13 – COLETA DE AMOSTRA COM UMA ESCAVADEIRA	75
FIGURA 14 – COLETA DE AMOSTRA EM POÇOS DE MONITORAMENTO.....	76
FIGURA 15 – COLETA DE AMOSTRA DE EFLUENTE DE PÁTIO DE REJEITO....	76
FIGURA 16 – MEDIÇÃO DE PARAMETROS IN SITU	77
FIGURA 17 – COLETA DE AMOSTRAS DE CINZAS	77
FIGURA 18 TESTES ESTÁTICOS.....	79
FIGURA 19 – CÉLULAS DE UMIDADE	80
FIGURA 20 – DIAGRAMA Eh – pH DE Fe.....	89
FIGURA 21 – DIAGRAMA Eh – pH DE As.....	90
FIGURA 22 – DIAGRAMA Eh – pH DE Cr	91
FIGURA 23 DIAGRAMA Eh – pH DE Cd	92
FIGURA 24 – DIAGRAMA Eh – pH DE Pb.....	93
FIGURA 25 – DIAGRAMA Eh – pH DE Ni.....	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – REATIVIDADE RELATIVA DOS MINERAIS	22
TABELA 2 – SEQUÊNCIA PARAGENÉTICA DE MINERAIS DE SULFATOS DE FE DA OXIDAÇÃO DA PIRITA.....	24
TABELA 3 – MINERAIS SECUNDÁRIOS CAPAZES DE GERAR ACIDEZ E TAMPONAMENTO	25
TABELA 4 – ELEMENTOS MINORITÁRIOS E TRAÇO HOSPEDADOS EM SULFETOS	26
TABELA 5 – CLASSIFICAÇÃO FIZZ	33
TABELA 6 – MODOS DE OCORRÊNCIA DOS ELEMENTOS TRAÇO EM TERMOS QUANTITATIVOS	46
TABELA 7 – ELEMENTOS COMUMENTE ASSOCIADOS AOS PRINCIPAIS MINERAIS ENCONTRADOS NOS CARVÕES.....	48
TABELA 8 – AFINIDADES ORGÂNICAS/INORGÂNICAS DOS ELEMENTOS TRAÇO	54
TABELA 9 – ELEMENTOS TRAÇO E SEUS EFEITOS NO ORGANISMO	57
TABELA 10 – PARÂMETROS PARA LANÇAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS	58
TABELA 11 – COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO ..	71
TABELA 12 - COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CINZAS DE CARVÃO DE FIGUEIRA COM OUTROS CARVÕES	73
TABELA 13 – CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CINZAS	95

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ABA	- Balanço ácido base
AP	- Potencial de acidez
ASTM	- American Standard Method
EC	- Condutividade elétrica
EUA	- Estados Unidos da América
EPA	- Enviromental Protection Agency
ETR	- Elemento terras raras
ETRP	- Elementos terras raras pesadas
Eh	- Potencial de oxidação-redução
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAM	- Drenagem ácida de mina
HC	- Células de umidade
ICP – OES	- Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado
LABEAM	- Laboratório de Engenharia Ambiental
LAMIR	- Laboratório de Minerais e Rochas
LPH	- Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas
M	- Metal
NAG	- Geração líquida de ácido
NAP	- Produção líquida de ácido
NNP	- Potencial neutralização líquido
NP	- Potencial de neutralização
EPTs	- Elementos traço potencialmente tóxicos
RS	- Rio Grande do Sul
SC	- Santa Catarina
UFPR	- Universidade Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

© - copyright

% - porcentagem

≈ aproximadamente

cm – centímetros

L - Litro

kg – quilograma

km – quilômetro

M – Metal

mg – miligrama

mL – mililitro

mm – milímetros

mV – milivolt

mS – milisiemens

μS – microsiemens

R_r – poder médio refletor aleatório da vitrinita

s – segundos

S - Siemens

V – Volt

Z – Carga do cátion

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA	18
1.2 OBJETIVOS	19
1.2.1 Objetivo geral	19
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM).....	20
2.1.1 Formação da DAM	20
2.1.2 Precipitação de minerais secundários	23
2.1.3 Adsorção e dessorção.....	27
2.1.4 Coloides	28
2.1.5 pH e Eh da DAM	29
2.1.6 Mobilidade dos elementos traço	30
2.2 TESTES DE AVALIAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA.....	31
2.2.1 Testes estáticos	32
2.2.1.1 Teste de pH pasta	32
2.2.1.2 Teste balanço ácido-base (ABA)	33
2.2.1.3 Teste de produção líquida de ácido (NAP ou NAG)	34
2.2.2 Testes cinéticos.....	35
2.2.2.1 Células de umidade (HC)	35
2.2.2.2 Teste de coluna ou Lisímetro	36
2.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS TESTES PREDITIVOS E INTEMPERISMO NATURAL.....	37
2.3.1 A cinética da pirita	38
2.3.2 A influência da sazonalidade.....	39
2.3.2.1 A influência dos minerais secundários.....	39
2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DO CARVÃO.....	40
2.4.1 Definição de carvão.....	40
2.4.1.1 Composição petrográfica	40
2.4.1.2 Grau (ou grau de incarbonização, ou grau de carbonificação)	41
2.4.1.3 Categoria	41

2.5 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MODOS DE OCORRÊNCIA DE ELEMENTOS TRAÇO NOS CARVÕES	43
2.5.1 Afinidade orgânica/inorgânica dos elementos traço	44
2.5.2 Modos de ocorrência de elementos traço no carvão	45
2.5.2.1 Silicatos	47
2.5.2.2 Sulfetos.....	49
2.5.2.3 Carbonatos	50
2.5.2.4 Sulfatos.....	51
2.5.2.5 Óxidos e oxihidróxidos.....	51
2.5.2.6 Fosfatos.....	52
2.5.2.7 Elementos inorgânicos não minerais (NME).....	52
2.5.3 Elementos traço associados à matéria orgânica	53
2.5.4 Métodos de estudo de modos de ocorrência de elementos traço	55
2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PERICULOSIDADE E DOENÇAS LIGADAS AOS ELEMENTOS MINORITÁRIOS E TRAÇO	56
3 ESTADO DA ARTE	60
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	60
3.1.1 Localização e geologia da região de estudo	60
3.1.2 Geologia local.....	61
3.1.3 Geomorfologia e solos.....	63
3.1.4 Hidrogeologia	64
3.1.5 Clima	66
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MINA DE CARVÃO DE FIGUEIRA.....	66
3.2.1 Caracterização dos rejeitos de carvão de Figueira	67
3.2.2 Geoquímica das drenagens ácidas de Figueira	69
3.3 PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DOS CARVÕES DE SUL BRASILEIROS	69
3.3.1 Estudos petrográficos do carvão do Figueira, Estado do Paraná.....	70
3.3.1.1 Enxofre total	70
3.3.1.2 Matéria mineral.....	70
3.3.1.3 Elementos minoritários e traço	71
3.3.1.4 Caracterização das cinzas de carvão de Figueira	72
3.3.2 Modos de ocorrência de elementos traço nos carvões sul Brasileiros	73
4 MATERIAIS E MÉTODOS	75
4.1 TRABALHO DE CAMPO	75

4.2 TRABALHO DE LABORATÓRIO	78
4.2.1 Testes estáticos	78
4.2.2 Construção da coluna de lixiviação	79
4.2.3 Análises químicas	80
4.2.3.1 Análises de rejeitos de lixiviados e águas de drenos.....	80
4.2.3.2 Análise de sulfato	81
4.2.3.3 Análise das formas de enxofre	82
4.2.4 Análises mineralógicas.....	84
4.2.5 Análises estatísticas	85
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
5.1 RESUMO TRADUZIDO DO ARTIGO 1	86
5.2 RESUMO TRADUZIDO DO ARTIGO 2.....	87
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES COMPLEMENTARES	88
5.3.1 Comparação da concentração dos lixiviados com parâmetros recomendados	88
5.3.2 Identificação das espécies químicas em solução	88
5.3.3 Comparação dos teores de com em cinzas de carvão.....	95
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	96
REFERÊNCIAS.....	98
ANEXO 1 – A COMPARISON BETWEEN PREDICTIVE TESTS RESULTS AND NATURAL WEATHERING IN THE FIGUEIRA MINE, IN SOUTHERN BRAZILS..	108
ANEXO -2 EVALUATION ON QUALITY OF ACID MINE DRAINAGE AND PROBABLE MODES OF OCCURRENCE OF TRACE ELEMENTS IN COAL TAILINGS FROM FIGUEIRA, SOUTH OF BRAZIL.....	116

1 INTRODUÇÃO

A drenagem ácida de mina (DAM) é um problema amplamente estudado um pouco por todo mundo, sobretudo quando se trata de resíduos de mineração de carvão que são potencialmente geradores deste problema. Tratando-se de um combustível fóssil mais universalmente distribuído a caracterização da DAM e os seus efeitos à saúde humana assumem grande importância no sentido de minimizar os impactos que podem advir deste problema.

Em mineração de carvão, as águas ácidas são geralmente provenientes de águas de minas subterrâneas, escoamento superficial de mina céu aberto, pilhas de rejeitos e minas abandonadas cujo planejamento não tenha sido feito adequadamente. Os efeitos mais caracterizados da DAM são o abaixamento do pH e a dissolução de elementos minoritários e traço que são potencialmente perigosos para o ecossistema e que não são essenciais ao homem.

Estudos feitos em minas cujo problema da DAM já tenha iniciado, mostraram que torna-se difícil estacá-lo a posteriori ou torna-se praticamente inviável a continuidade a exploração do recurso mineral (Coastech Research Inc. 1991). Portanto, para minimizar este problema alguns pesquisadores como Sobek et al (1978) propuseram uma série de procedimentos laboratoriais com vista a replicar fenômenos de intemperismo observados no campo e poder prever o comportamento dos materiais rochosos em curto espaço de tempo, para melhor tomada de decisão no projeto de mineração. Esta série de procedimentos que hoje algumas entidades chamam de intemperismo acelerado como a diz a norma ASTM D5744 – 13 (2018). Estes procedimentos por um lado, tem contribuído na avaliação da DAM mas por outro lado, os seus resultados não tem sido muito coerentes, devido aos processos complexos que envolvem a oxidação da pirita, que é o mineral responsável pela geração da DAM.

Assim, não há consenso aparente sobre caracterização feita da DAM por meio de testes preditivos e sua comparação com os dados de campo (Sapsford et al. 2008), portanto ela pode tanto superestimar quanto subestimar taxas de liberação de elementos. As taxas de mobilização de elementos minoritários e traço é comumente apresentada como dado cumulativo, porém, estas podem fornecer informações mais do que uma simples indicação de porcentagens ou quantidades a serem lixiviadas na água, no caso, o modo de ocorrência provável dos elementos

minoritários e traço que entre os parâmetros de qualidade do carvão pode ter um grande impacto ambiental, econômico, tecnológico e na saúde humana (Ribeiro et al. 2010).

O modo de ocorrência dos elementos minoritários e traço no carvão podem influenciar seu comportamento durante o processo de beneficiamento, conversão ou combustão do carvão e durante o desgaste da lixiviação do carvão ou de seus subprodutos. Por isso, que informações sobre o modo de ocorrência dos elementos traço são essenciais para o uso eficiente do carvão (Finkelman 1981a).

Contrariamente aos elementos principais que estão presentes em concentrações suficientemente altas para serem isoladas por técnicas mineralógicas convencionais, cujos modos de ocorrência são razoavelmente bem conhecidos nos carvões (cada elemento majoritário é frequentemente encontrado em não mais do que um ou dois minerais bem conhecidos) as formas de ocorrência de elementos minoritários e traço é pouco conhecida, apesar da sua grande importância geológica, geoquímica, significado ambiental e econômico (Finkelman 1981a).

Várias técnicas já foram descritas e têm sido usadas para estudar os modos de ocorrência dos elementos traço. Estudos pioneiros na definição de afinidade orgânica/inorgânica dos elementos minoritários e traço foram (Zubovic et al. 1961) (Mitchell and Gluskoter 1976) baseados na separação densimétrica, depois (Finkelman and Simon 1984) com lixiviação seletiva e em seguida outras técnicas mais avançadas e diretas de determinação in situ de modos de ocorrência de elementos minoritários e traço. Porém, embora existam todos esses avanços algumas técnicas demandam muito recurso e tempo para determinação dos modos de ocorrência. Contudo, algumas pesquisas têm revelado que a lixiviação com água, processo também usado no beneficiamento do carvão fornece boas indicações de possíveis modos de ocorrência, como mostraram os resultados de (Levandowski and Kalkreuth 2009) assim como (Querol et al. 1996) mostrou que parte significativa de elementos ligados a carbonatos e sulfetos eram consideravelmente lixiviados pela água e os ligados aos aluminossilicatos e aos orgânicos apresentavam mobilidades reduzidas.

Neste contexto, propusemo-nos a usar neste trabalho a extração com água deionizada método consagrado de predição e avaliação da DAM, constante na norma ASTM D5744 – 13 (2018) e as taxas de liberação de elementos minoritários e traço comparadas e relacionadas estatisticamente com base no teste de correlação

de Pearson. Esta correlação estatística tem sido usada em várias publicações, no estudo do modo de ocorrência de elementos minoritários e traço, correlacionando principalmente a concentração de cada elemento com seu rendimento em cinzas. Adicionalmente usamos a técnica de difração de raios-X, como contraprova ou confirmação do modo de ocorrência dos elementos minoritários e traço.

Para melhor abordagem da mobilidade dos elementos minoritários e traço neste trabalho, foi necessário trazer à luz os conceitos de mobilização dos elementos em meio hidrogeológico para entendermos diferentes comportamentos dos elementos e com isso relacionar o modo de ocorrência com a sua mobilidade e espécie química dominante dentro do campo de estabilidade termodinâmica.

Assim, neste trabalho avaliamos a geração da DAM por um lado e por outro, a qualidade dos lixiviados dos rejeitos de mineração, com enfoque para os elementos minoritários e traço, se as suas taxas de liberação estão intimamente ligadas aos modos de ocorrência e/ou aos fatores termodinâmicos e/ou de transporte. E para finalizar compararmos estes valores com valores obtidos no campo no período de 2013 a 2017.

1.1 JUSTIFICATIVA

O carvão é um importante recurso energético, porém muito contestado no que diz respeito a sua exploração quanto a utilização como combustível. A drenagem ácida é um problema que advém da exploração deste recurso como consequência da exposição de rejeitos sulfetados que sofrem oxidação e provocam alterações na qualidade da água, abaixando o pH e dissolvendo os EPTs presentes nos minerais existentes no carvão. O estudo da qualidade das drenagens ácidas é de extrema importância para percebermos a periculosidade dos rejeitos de mineração sobretudo porque os EPTs podem afetar os mananciais hídricos da região que garantem o abastecimento de água à população. Entendemos que a forma de associação dos elementos traço no carvão é importante para prever o comportamento do mesmo quando exposto às ações de intemperismo químico e isso ditará sobretudo a qualidade de lixiviado resultante deste material exposto. Entender a forma de associação não nos ajudará apenas a perceber quão veloz ou reduzida pode ser a contaminação dos recursos hídricos, mas também poderá

ajudar as empresas ou partes interessadas a desenvolver processos tanto de monitoramento como de melhoramento de processos de beneficiamento do minério. No nosso entendimento isto também serve para outros produtos do carvão como cinzas resultantes da queima do carvão em usinas termoelétricas. Ademais vimos que esta abordagem sobre os carvões ainda é pouco discutida na região e pretendemos que o nosso trabalho contribua de certo modo para o enriquecimento do mesmo. Para terminar, julgamos necessário agregar uma comparação como forma ver quanto os nossos testes estariam próximos da realidade uma vez que já existe um pátio de rejeito na região de estudo e esta comparação também ainda não tinha sido feita.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Fazer avaliação da qualidade de drenagem ácida de mina de rejeitos de carvão com base em testes de laboratório de intemperismo acelerado e sua comparação com o intemperismo natural no depósito de rejeitos de Figueira.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar quimicamente os rejeitos de mineração de carvão de Figueira;
- Analisar o potencial de geração de DAM dos rejeitos com base em testes laboratoriais;
- Identificar os modos de ocorrência de elementos minoritários e traço nos rejeitos de carvão de Figueira.
- Verificar a influência dos modos de ocorrência dos elementos minoritários e traço sobre qualidade dos lixiviados durante os ciclos de lixiviação;
- Comparar a taxa de retirada ou mobilização com o seu provável modo de ocorrência dos elementos minoritários e traço;
- Comparar o padrão de esgotamento dos elementos nos testes de laboratório com os resultados de campo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

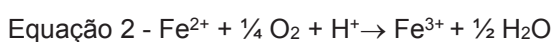
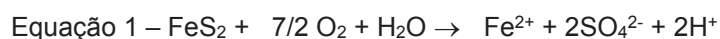
Atendendo que este tema abarca duas esferas de conhecimento, nomeadamente, testes preditivos para avaliação de drenagem ácida e modos de ocorrência de elementos minoritários e traço, dividimos este capítulo em dois subcapítulos a serem descritos a seguir.

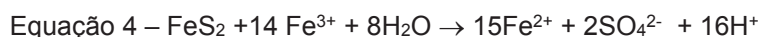
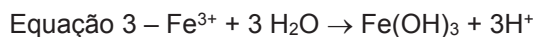
2.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

A drenagem ácida de mina (DAM) é dentre os problemas ambientais mais estudados no tocante a exploração dos recursos minerais, especialmente quando se trata da exploração do carvão, isto pode ter a sua explicação pelo fato deste combustível fóssil ser mais uniformemente distribuído pelo mundo e/ou pelo fato da DAM afetar os mananciais subterrâneos que é a principal fonte de água doce líquida no mundo, correspondente à 97%.

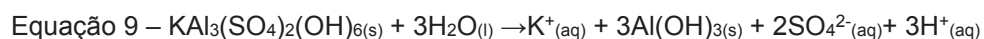
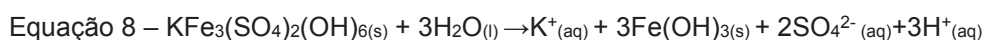
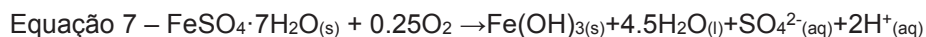
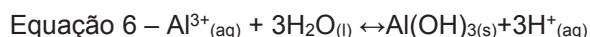
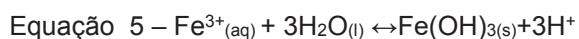
2.1.1 Formação da DAM

A principal causa da DAM em minas de carvão é presença dissulfeto de ferro (pirita e marcassita) cuja oxidação resulta na geração do ácido (representadas nas equações 1 – 4). Vários aspectos afetam a oxidação da pirita, tais como a concentração de oxigênio, saturação da superfície com água, pH, temperatura, fatores microbiológicos, área superficial da pirita e presença de outros minerais (Swaine 2000), assim como a associação com Arsénio (Huggins and Huffman 1996). Contudo, a presença de bactérias *Thiobacillus Ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* é determinante neste processo, pois elas são responsáveis pelo abaixamento de pH favorecendo mais a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} (Waksman 1922; Singer and Stumm 1970). O Fe^{3+} devido ao pH do meio passa a atuar como oxidante da pirita tornando este processo de oxidação da pirita geradora de mais acidez (equação 4).



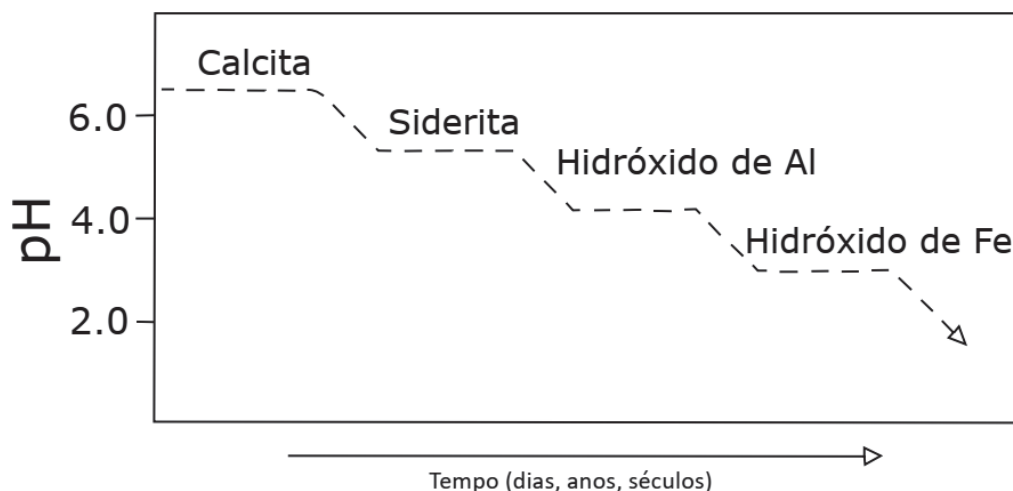


Porém, nem todos sulfetos que ocorrem frequentemente em carvões geram ácido quando reagem com oxigênio e água, isto depende grandemente da razão metal (M) / enxofre (S). Assim, geram ácidos, sulfetos e sulfossais com $M/S < 1$, sulfetos com razão $M/S = 1$, como esfalerita (ZnS), galena (PbS) e calcopirita (CuFeS_2) tendem a não produzir ácido (Plumlee 1999), mas podem ser fontes de metais deletérios, como Cd, Pb e Zn (Parbhakar-Fox and Lottermoser 2015). Outras fontes significativas de acidez nos resíduos de minas são a precipitação de hidróxidos de Fe^{3+} (equação 5) e Al^{3+} (equação 6) e a dissolução de sais solúveis de sulfato de Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^3 e Al^{3+} , como por exemplo a dissolução da melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), da jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), alunita, ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), representadas nas equações 7, 8 e 9 respectivamente (Lottermoser 2010).



Dependendo da composição de resíduos de mineração, a DAM pode ser mais ou menos expressiva devido à presença e/ou ausência de minerais formadores de rochas que são capazes de atuar como tampão podendo a DAM ser neutralizada de acordo com a seguinte sequência de tamponamento carbonatos > aluminossilicatos > minerais oxi-hidróxido (Anawar 2013). Portanto, estes minerais se dissolvem em diferentes valores de pH, e o tamponamento do pH da solução por minerais individuais ocorre dentro de certas regiões de pH de acordo com a figura 1 (Lottermoser 2010).

FIGURA 1- CAPACIDADE DE TAMPONAMENTO DOS MINERAIS DE UM DEPÓSITO HIPOTÉTICO



FONTE: Lottermoser (2010, apud Solomns, 1995)

Os minerais têm diferentes resistências ao intemperismo quando reagem com soluções ácidas, cuja taxa/capacidade reativa depende do pH do meio. De acordo com a sua resistência ao intemperismo os minerais foram agrupados quanto a sua reatividade relativa, onde os carbonatos, em especial a calcita se dissolve rapidamente e tem um papel muito importante no tamponamento da DAM (Lottermoser 2010). A tabela 1, apresenta esta ordem de reatividade dos minerais.

TABELA 1 – REATIVIDADE RELATIVA DOS MINERAIS

Grupo Mineral	Reatividade relativa (pH =5)	Minerais típicos
Solúvel	1.00	Calcita, aragonita, dolomita, magnesita, brucita, halita
Intemperismo rápido	0.60	Anortita, nefelina, olivina, granada, jadeita, leucita, espodumena, diopsídio, wollastonita.
Intemperismo intermediário	0.4	Orto e ciclo Silicatos (epídoto, zoisita), silicatos de cadeia (enstatita, hipesteno, hornblenda, glaucofano, tremolita, actinolita, antofilita), silicatos foliados (serpentina, crisotila, clorita, biotita, talco)
Intemperismo lento	0.02	Silicatos de estrutura (albita, oligoclase, labradorita), silicatos de folha (vermiculita, montmorilonita, caulinita), gibbsita
Intemperismo muito lento	0.01	K-feldspato e moscovita
Inerte	0.004	Quartzo, rutilo, zircão

Fonte: (Lottermoser 2010)

2.1.2 Precipitação de minerais secundários

A precipitação de minerais secundários é um fenômeno muito comum em processos de geração de DAM (Lottermoser 2010). Os minerais secundários podem ser sais, óxidos, hidróxidos carbonatos ou mesmo elementos nativos, dependendo da composição dos resíduos. No caso de rejeitos de carvão geralmente possuem sulfatos de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, sódio e potássio. Os minerais secundários podem ser formados tanto antes quanto após a mineração, contudo uma distinção clara é sempre necessária sobre os minerais secundários pré ou pós-mineração. (Nordstrom and Alpers 1999). Os minerais secundários formados pós mineração são resultados de oxidação do sulfeto durante e após a mineração e ocorrem como cimentos e massas dentro dos resíduos e como crostas na superfície ou perto dela. Os precipitados de superfície são comumente referidos como eflorescências, contudo a distinção de minerais secundários pré e pós mineração é um desafio segundo Lottermoser (2010).


Os minerais secundários mais comuns são sais metálicos solúveis (principalmente sulfatos) e oxihidróxidos. Os sulfatos metálicos hidratados têm a fórmula simplificada representada na equação 10:



(onde Me = Ca, Mg, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn; $n = 1$ à 7) FONTE: Alpers et al. (1981).

Normalmente os sulfatos mais hidratados são menos estáveis e podem desidratar para composições menos hidratadas ou mais anidras que são mais estáveis e resistentes à redissolução em comparação com seus precursores, assim se dá com melanterita ($n=7$) → siderotil ($n = 5$) → rozenita ($n = 4$) → szomolnokita ($n = 1$) (Alpers et al. 1981), além disso, sulfatos de Fe^{2+} podem oxidar-se em sais de sulfato de Fe^{2+} - Fe^{3+} ou Fe^{3+} , como por exemplo, a melanterita oxidar-se na copiapita mineral misto Fe^{2+} - Fe^{3+} ($\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) (Lottermoser 2010). Assim, a paragênese, ou seja, a sequência de formação e alteração mineral que ocorre à medida que os minerais de sulfato de metal se formam e continuam a evoluir com o tempo, é dos sais iniciais de $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para os de Fe^{3+} , e daí para a jarosita e, finalmente, para os oxihidróxidos de Fe (Alpers et al. 1981). A tabela 2 apresenta algumas sequências paragenéticas propostas por diversos autores que foram reportadas por (Alpers et al. 1981).

TABELA 2 – SEQUÊNCIA PARAGENÉTICA DE MINERAIS DE SULFATOS DE FE DA OXIDAÇÃO DA PIRITA

	Alcaparrosa. Chile (Bandy 1938)	Laboratório (Buurman 1975)	Iron Mountain, California (Nodstrom e Alpers 1999)	Fórmula
	Pirita	Pirita	Pirita	FeS ₂
		melanterita	melanterita	FeSO ₄ ·7H ₂ O
		siderotil		FeSO ₄ ·5H ₂ O
		rozenita	rozenita	FeSO ₄ ·4H ₂ O
	szomolnokita	szomolnokita	szomolnokita	FeSO ₄ ·H ₂ O
	romerita	rhomboclase	copiapita	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O
	quenstedtita		romerita	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ (SO ₄) ₄ ·14H ₂ O
	coquimbita	coquimbita	coquimbita	Fe ³⁺ ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O
	pickeringita	romerita	kornelita	Fe ³⁺ ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O
	copiapita		rhomboclase	(H ₃ O) Fe ³⁺ (SO ₄) ₂ ·3H ₂ O
	parabutlerita	voltaita	voltaita	K ₂ Fe ²⁺ ₅ Fe ³⁺ ₄ (SO ₄) ₁₂ ·18H ₂ O
	Jarosita		halotrichita-bilinita	Fe ²⁺ (Al,Fe ³⁺) ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O

FONTE: (Alpers et al. 1981)

Estas sequências paragenéticas podem ser um reflexo direto das condições de temperatura e de umidade e ajudam a entender os processos de oxidação da pirita e a influência do clima.

A precipitação dos minerais secundários pode consumir o ácido produzido na DAM, embora este consumo seja temporário para os sulfatos metálicos hidratados, porque a sua dissolução gera ácido novamente, conforme mostram as equações anteriormente apresentadas 7, 8 e 9. A tabela 3 apresenta os minerais secundários e a capacidade de gerar ácido ou de tamponamento.

Por outro lado, vários sulfatos e carbonatos secundários, são pouco solúveis, como barita (BaSO₄), anglesita (PbSO₄), celestita (SrSO₄) e cerussita (PbCO₃). Estes minerais parcialmente solúveis ou insolúveis possuem grandes áreas de superfície e com isso podem absorver ou co-precipitar quantidades significativas de elementos traço, resultando numa atenuação da carga de íons na DAM, o que irá se refletir na qualidade da DAM, pois elementos contidos nestes minerais serão imobilizados (Berger et al. 2000).

TABELA 3 – MINERAIS SECUNDÁRIOS CAPAZES DE GERAR ACIDEZ E TAMPONAMENTO

Minerais solúveis que produzem ácido		
	Nome do mineral	Formula
Sulfatos de Fe ²⁺ e Mn ²⁺	Melanterita	FeSO ₄ ·7H ₂ O
	Ferrohexahidrito	FeSO ₄ ·6H ₂ O
	Siderotil	FeSO ₄ ·5H ₂ O
	Rozenita	FeSO ₄ ·4H ₂ O
	Szomolnokita	FeSO ₄ ·H ₂ O
	Apjohnita	MnAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O
	Halotricita	FeAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O
Sulfato e hidroxissulfatos mistos de Fe ²⁺ –Fe ³⁺	Copiapita	Fe ₅ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O
	Ferricopiapita	Fe ₅ (SO ₄) ₆ O(OH) ₂ ·20H ₂ O
	Bilinito	Fe ₃ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O
	Romerita	Fe ₃ (SO ₄) ₄ ·14H ₂ O
	Voltaita	K ₂ Fe ₈ Al(SO ₄) ₁₂ ·18H ₂ O
Sulfatos de Fe ³⁺	Rhomboclase	HFe(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O
	Kornelita	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O
	Coquimbita	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O
Hidroxissulfato de Fe ³⁺	Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Hidroxissulfato de Al ³⁺	Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
	Jurbanita	Al(SO ₄)(OH)·5H ₂ O
	Calinita	K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O
Sulfatos de Al ³⁺	Pickeringita	MgAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O
	Alunogeno	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O
Minerais solúveis que não produzem ácido		
Sulfatos de Mg	Epsomita	MgSO ₄ ·7H ₂ O
	Hexahidrito	MgSO ₄ ·6H ₂ O
Sulfatos de Zn	Goslarita	ZnSO ₄ ·7H ₂ O
	Bianchita	ZnSO ₄ ·6H ₂ O
	Guningita	ZnSO ₄ ·H ₂ O
Sulfatos de Ca	Gipsita	CaSO ₄ ·2H ₂ O
	Bassanita	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O
	Anidrita	CaSO ₄
Sulfato Cu	Calcantita	CuSO ₄ ·5H ₂ O
Minerais de As	Arsenólito	As ₂ O ₃
Minerais solúveis tampão		
Carbonatos metálicos	Smithsonita	ZnCO ₃
	Otavita	CdCO ₃
	Malaquita	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
	Azurita	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
	Hidrozincolita	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆

FONTE: Adaptado de Lottermoser (2010)

A co-precipitação refere-se à remoção de um constituinte traço da solução que ocorre ao mesmo tempo que a precipitação de um sal principal e, isso pode ocorrer mesmo quando o produto de solubilidade do constituinte vestigial não é excedido, assim o sólido precipitante incorpora o constituinte menor como uma impureza na estrutura cristalina (Lottermoser 2010). Vários minerais podem hospedar uma variedade de cátions como impurezas. Os cátions podem ser incorporados na estrutura cristalina dos minerais via substituição simples ou

acoplada. Por exemplo, foi relatado que um grande número de íons que substituem o Fe na estrutura de cristal de goethita (por exemplo, Al, Cr, Ga, V, Mn, Co, Pb, Ni, Zn, Cd) (Cornell e Schwertmann 2003). Além disso, descobriu-se que o jarosita incorpora vários elementos em sua estrutura mineral como por exemplo, Cu, Zn, Pb, K, Na, Ca (Levy et al. 1997). A tabela 4, apresenta os principais minerais sulfetos que podem estar presentes nos carvões e os elementos minoritários e traço que podem ser hospedados como pequenas inclusões.

TABELA 4 – ELEMENTOS MINORITÁRIOS E TRAÇO HOSPEDADOS EM SULFETOS

Mineral	Fórmula	Elementos minoritários e traço que podem ser hospedados
Pirita	FeS ₂	Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Ga, Ge, Hg, In, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, Tl, V
Marcasita	FeS ₂	As, Hg, Se, Sn, Ti, Tl, Pb, V
Pirrotita	Fe _{1-x} S	Ag, As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, V, Zn
Esfalerita	ZnS	Ag, As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Tl, V
Galena	PbS	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Sb, Se, Sn, Tl, Zn
Calcopirita	CuFeS ₂	Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V, Zn

FONTE: Lottermoser (2010)

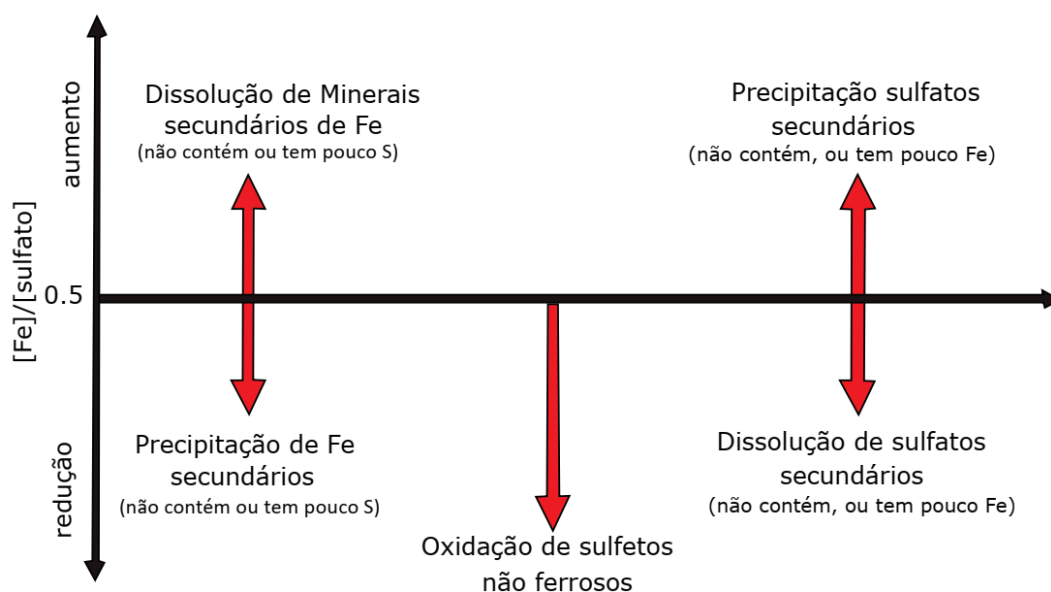
A dissolução de sulfatos de Fe²⁺, Fe³⁺ e Mn²⁺ (Jambor 2000) podem ditar a qualidade das águas das minas, como acontece com a dissolução da melanterita (FeSO₄·7H₂O) que pode controlar a acidez das águas das minas (Frau 2000) enquanto, a dissolução de alunogênio Al₂(SO₄)₃·17H₂O, epsomita MgSO₄·7H₂O ou da gipsita CaSO₄·2H₂O não gera acidez e por isso não influencia o pH da água da mina (Lottermoser 2010 apud Keith et al. 1999).

Muitas vezes não se pode observar diretamente a contribuição das reações de precipitação e dissolução de minerais secundários, no entanto uma razão entre a concentração total de ferro [Fe] e a concentração total de sulfato [SO₄²⁻] durante os testes de lixiviação pode ser usada como uma evidência indireta para avaliar a contribuição das reações de precipitação e dissolução de minerais secundários (figura 2, Howell et al. 2006).

Esta razão parte do princípio estequiométrico entre o Fe e S na pirita, que é de 1 átomo de Fe para 2 de enxofre, portanto, ela pode assumir três dimensões:

- Razão $[\text{Fe}]/[\text{SO}_4] = 0.5$, é interpretada como sendo o processo de oxidação da pirita, principal responsável pela contribuição nos sólidos totais dissolvidos existentes nos lixiviados.
- Razão $[\text{Fe}]/[\text{SO}_4] > 0.5$, é interpretada como sendo a dissolução de fases de contém Fe (que não sejam os sulfetos) e/ou a precipitação de sulfatos que não contém Fe (ou contém pouco Fe) sejam as reações dominantes.
- Razão $[\text{Fe}]/[\text{SO}_4] < 0.5$, é interpretada como sendo à dissolução de minerais de sulfato e a oxidação de sulfetos não ferrosos, sobretudo monossulfetos como por exemplo a esfalerita sejam as reações dominantes.

FIGURA 2 – EXPLICAÇÕES CONCEITUAIS PARA A VARIAÇÃO DA RAZÃO $[\text{Fe}]/[\text{SO}_4]$ DOS LIXIVIADO



Fonte: *Bowell et al (2006)*

2.1.3 Adsorção e dessorção

A adsorção e dessorção podem ter um controle importante sobre o transporte, concentração e o destino de muitos elementos na DAM, podendo ocorrer em vários ambientes (*Bowell e Bruce 1995; Lee e Faure 2007*). A adsorção pode ocorrer em partículas ricas em Fe e Al e partículas de argila suspensas nas águas das minas, precipitados em pontos de infiltração ou sedimentos argilosos de leitos de rios e lagoas. Diferentes íons exibem diferentes características de adsorção, mas em

geral, os compostos sólidos absorvem mais ânions em pH baixo e mais cátions em pH quase neutro. A adsorção é uma função do pH da solução, da presença de ligantes complexantes e da concentração de metal na DAM. Elementos como As e Pb, são adsorvidos de maneira mais eficaz em pH ácido, enquanto Zn, Cd e Ni são adsorvidos em valores de pH quase neutro (Plumlee 1999).

A neutralização gradual da DAM faz com que minerais secundários possam precipitar e adsorver metais, porém os íons removidos da solução, acumulados no sedimento podem voltar a ser liberados se a água for acidificada posteriormente. Por outro lado, outros elementos como As e o Mo absorvidos nos sedimentos podem desorver-se da solução a valores de pH quase neutro ou mais altos para formar oxianions na água (por exemplo, AsO_3^{4-}) (Lottermoser 2010 apud Jönsson e Lövgren 2000). De igual modo, U, Cu e Pb podem desorver-se a valores de pH quase neutro ou mais altos para formar complexos aquosos de carbonato (Lottermoser 2010). O sulfato também pode ser liberado dos precipitados férricos se o valor de pH subir para neutro ou até mesmo alcalino (Plumlee 1999; Rose and Elliott 2000). Por isso, a remediação da água da DAM deve elevar o pH apenas aos valores necessários para precipitar e adsorver metais, de modo que não ocorram redissoluções tanto de metais, como de metaloides e de sulfatos (Lottermoser 2010).

2.1.4 Coloides

Os coloides são um estado de transição no qual partículas muito pequenas ($<10\mu\text{m}$) estão suspensas na água (Stumm and Morgan 1995). Os coloides são comuns na DAM e podem incluir na sua composição a rocha-mãe, bem como substâncias orgânicas e inorgânicas. Os metais podem ser incorporados em coloides orgânicos como por exemplo, polímeros de ácido fúlvico de Pb ou inorgânicos como por exemplo, FeOOH), ou são adsorvidos em partículas de rocha original (por exemplo, Ni em argilas). Os coloides ricos em Fe e Al e partículas em suspensão são especialmente comuns em águas DAM (Zänker et al. 2002; Suteerapataranon et al. 2006; Schemel et al. 2007; Filella et al. 2009) e a formação destes coloides secundários de minerais de alumínio e substâncias amorfas controla as concentrações aquosas de alumínio. Em algumas águas de minas, as concentrações de alumínio são limitadas pela precipitação de minerais de sulfato

contendo alumínio, como a jarosita, $(\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$ que forma uma solução sólida com as alunitas $(\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$, e os minerais da alunita-jarosita geralmente se formam por causa da evaporação da infiltração da DAM e das águas dos poros (Alpers and Blowes 1994)

2.1.5 pH e Eh da DAM

O pH da solução afeta a mobilidade dos metais na DAM, pelo fato da oxidação de sulfetos ou dissolução de determinados minerais secundários abaixarem o pH das soluções causando solubilização de muitos minerais, o que aumenta significativamente a mobilidade e a biodisponibilidade de metais e metaloides na DAM (Lottermoser 2010). A pH baixo a maioria dos metais não são adsorvidos, porém muitos precipitam durante a neutralização da DAM, o que pode acontecer exemplo, devido à mistura de efluentes ou devido ao movimento de infiltração da água sobre materiais alcalinos, como rochas carbonáticas. Os metais são adsorvidos em fases sólidas, particularmente precipitando em sólidos ricos em ferro. Alternativamente, os metais são incorporados em minerais secundários que revestem a área de infiltração ou o leito do fluxo. Geralmente, à medida que o pH aumenta, as espécies metálicas aquosas tendem a precipitar nas fases hidróxido, oxihidróxidos ou hidroxissulfato (Berger et al. 2000; Munk et al. 2002). O Eh afeta a mobilidade de metais e metaloides que podem existir em vários estados de oxidação. Metais como Cr, Mo, Se, V e U são muito mais solúveis no estado de oxidação mais alto, como por exemplo, U^{6+} e Cr^{6+} como oxiânions do que em seus estados reduzidos, U^{4+} , Cr^{3+} (Lottermoser 2010).

Portanto, mesmo havendo mudanças no pH DAM, de águas ácidas para neutras à alcalinas, estas ainda podem conter altas concentrações de metais e metaloides (Carroll et al. 1998; Plumlee 1999; Plumlee et al. 1999; Lottermoser 2010) em particular os que formam oxiânions na água como , As, Se, Sb, Mo, V, W que são bastante móveis sob condições de pH neutro, podendo ser transportados por longas distâncias e afetar a qualidade dos corpos de água receptores.

Os diagramas Eh/pH ilustram a estabilidade e a instabilidade dos minerais sob condições particulares de pH e Eh e, mostram as espécies de elementos iônicos presentes na solução (Brookins 1988).

Neste estudo faremos o uso do diagrama cuja base de dados é genérica e popular em geoquímica, no caso SUPCRT para identificar quais são espécies químicas predominantes de cada elemento a ser analisado.

O pacote de software SUPCRT92 permite a descrição quantitativa de restrições de equilíbrio em processos geoquímicos em uma ampla variedade de configurações geológicas. O próprio pacote facilita a aplicação prática desses avanços recentes para resolver problemas geoquímicos que envolvem composições a granel e condições de temperatura e pressão tão variadas quanto as associadas a ambientes de águas subterrâneas, sistemas diagenéticos, depósitos hidrotermais de minério e terrenos metamórficos (Johnson et al. 1992).

2.1.6 Mobilidade dos elementos traço

Segundo Siegel (2002) os metais e metaloides podem ser mobilizados na forma de cátions livres ou complexos ionizados dependendo da carga iônica (Z) e do raio (r) representado pelo clássico gráfico de Goldschmidt, que apresenta a carga do cátion (no complexo) versus o raio catiônico (Figura 3), onde podem ser distinguidos três grupos de elementos: o grupo dos cátions móveis, que normalmente são cátions livres como Na, K, Ag, Hg, Cd, Cu e outros; o grupo dos elementos que formam oxiânions em solução como por exemplo As, B, Cr, Mn, Se, U, W e outros; e o grupo íons imóveis, que normalmente formam hidroxycátions e hidroxianions, como por exemplo, Th, Al, Fe, Ti, e outros (Gaillardet et al. 2006). Como nos referimos nas secções anteriores, a precipitação de minerais secundários, a co-precipitação de elementos traço, a adsorção e dessorção, o pH e Eh são fatores que determinam a mobilidade dos elementos traço na DAM.

mais onerosas do que quando preventivamente são abordadas medidas possíveis de mitigação.

O sucesso das medidas preventivas depende dentre outros aspectos, da capacidade de determinar o potencial dos sulfetos contidos na rocha para gerar ácido em comparação com o potencial da rocha em neutralizar o ácido produzido, da capacidade de determinar as taxas relativas dessas reações e da compreensão biogeoquímica nessas reações (Coastech Research Inc. 1991).

Os métodos preditivos de geração de DAM são divididos em testes estáticos, simples de realizar e de curta duração e, em testes cinéticos de duração mais longa e mais complexos.

2.2.1 Testes estáticos

De um modo geral, estes testes são usados para avaliar a capacidade dos resíduos em gerar a DAM, com base na investigação e medição das seguintes características: mineralogia aparente (presença de sulfetos e outros minerais identificáveis); sinais visíveis de oxidação e de intemperismo; medição do pH da pasta; medição do pH das drenagens; e teste de efervescência para estimar a quantidade de minerais carbonáticos (Coastech Research Inc. 1989).

Os testes estáticos frequentemente usados são:

- pH de pasta
- Balanço ácido – base (ABA)
- Balanço ácido – base modificado (ABA*)
- Produção líquida de ácido (NAP ou NAG)

2.2.1.1 Teste de pH pasta

É um teste cuja finalidade é avaliar o grau de intemperismo da amostra, ou seja, indicar se a geração de ácido ocorreu no material antes da análise. O pH da pasta é medido por um pHmetro ou medidor de pH. A pasta é formada por adição de água deionizada à amostra de resíduo, em princípio 9mL de água para 10g de amostra pulverizada. Uma outra opção é fazer uma pasta com solução de 0,01 M de

CaCl₂ segundo a norma ASTM-D4972-18 (2018) usando as mesmas quantidades anteriores. Esta última pasta parece ser mais reprodutível nos seus resultados segundo Parbhakar-Fox and Lottermoser (2015), portanto, o ideal seria sempre comparar as duas pastas. O eletrodo é colocado na pasta e o valor do pH é lido diretamente no medidor.

2.2.1.2 Teste balanço ácido-base (ABA)

A finalidade deste teste é determinar o equilíbrio entre componentes produtores e consumidores de ácidos de uma amostra de resíduo. É o teste mais aplicado dentre os testes estáticos desde que foi usado por Sobek et al (1978). A aplicação deste teste é precedida de um teste de Fizz (tabela 5) que visa classificar a amostra com base na presença ou não de minerais carbonáticos. Faz-se reagir 0.5g de amostra com HCl 25% do concentrado e com base no comportamento da amostra define-se a quantidade de amostra a ser usada no teste ABA.

TABELA 5 – CLASSIFICAÇÃO FIZZ

Reação Fizz	HCl (mL)	HCl (Normalidade)
Nenhum	20	0.1
Fraco	40	0.1
Moderado	40	0.5
Forte	80	0.5

Fonte Sobek et al (1978)

O teste ABA compreende a determinação de duas medidas distintas, potencial de neutralização (NP) da amostra e o cálculo da potencial acidez da amostra (AP) cuja a diferença destes dá o potencial líquido de neutralização (NNP), isto permite a classificação da amostra como potencialmente consumidora ou produtora de ácido. Os valores das medidas são expressos em kg de CaCO₃ por tonelada de amostra (Coastech Research Inc. 1991; US EPA 530-R-94-036 1994).

A determinação do NP é feita através do tratamento de uma amostra com excesso de ácido clorídrico padronizado (conforme a classificação Fizz, tabela 5), aquecendo-se para garantir uma reação completa e o ácido consumido é titulado com base padronizada até pH=7. O cálculo do NP é feito com base na fórmula da equação 11. O AP = 31,25 x porcentagem de enxofre total.

A interpretação consiste na análise de valores de NNP. Se este valor for <- 20 a amostra é potencialmente geradora de acidez; se NNP > 20 a amostra não é geradora de acidez; se NNP estiver entre -20 e +20 é difícil prever o potencial ácido (US EPA 530-R-94-036 1994).

Equação 11

$$NP = \frac{50a \left[x - \left(\frac{a}{b} \right) \right] y}{c}$$

Onde: a – normalidade de HCl; b – normalidade de NaOH; c – peso da amostra em gramas; x – Volume de HCl adicionado (mL); y – volume de NaOH adicionado (mL) até o pH 7.0

A diferença entre o teste clássico de ABA e o modificado reside no fato de o clássico usar no cálculo de AP o enxofre total, enquanto o modificado usa o enxofre pirítico. Outra diferença reside na determinação do NP que utiliza uma digestão ácida mais longa (24 horas) à temperatura ambiente ao invés de ferver o HCl como acontece no clássico e, ao titular o ponto final usado é 8,3 em vez de 7 (US EPA 530-R-94-036 1994).

2.2.1.3 Teste de produção líquida de ácido (NAP ou NAG)

O propósito deste teste é similar ao ABA, determinar o equilíbrio entre os componentes produtores e consumidores de ácidos de uma amostra, porém sem necessidade de análises de enxofre e formas de enxofre (Coastech Research Inc. 1991). Este teste usa o peróxido de hidrogênio para interagir com os sulfetos contidos em uma amostra do material residual. Presume-se que o ácido produzido pela oxidação é simultaneamente consumido por carbonatos e/ou outros componentes que consomem ácido, o remanescente é titulado com uma solução padrão de NaOH até pH=7. Usa a mesma unidade que os métodos anteriores, unidades de kg de CaCO₃ equivalente por tonelada (Coastech Research Inc. 1991; US EPA 530-R-94-036 1994). O cálculo de NAP é feito com base na equação 12.

Equação 12

$$NP = \frac{50ab}{c}$$

Onde: a – normalidade de NaOH; b – volume de NaOH adicionado (mL) até o pH 7.0; c – peso da amostra em gramas.

2.2.2 Testes cinéticos

Os testes cinéticos são de duração mais longa e propósito é de prever o potencial de geração de acidez dos materiais residuais simulando condições do intemperismo natural em função do tempo, o que acaba por ser na verdade uma simulação com “intemperismo acelerado” (Coastech Research Inc. 1991; US EPA 530-R-94-036 1994). Estes testes são normalmente realizados depois de realizados os testes estáticos. Existem vários métodos considerados como sendo de intemperismo acelerado cujos mais usados na atualidade são:

- Células de umidade
- Colunas e Lisímetros

2.2.2.1 Células de umidade (HC)

É o teste de avaliação cinética da DAM mais usado em laboratório. O propósito deste teste é de modelar em laboratório os processos geoquímicos de intemperismo determinando as taxas de oxidação de sulfetos, a variação temporal na geração de ácido e na qualidade da água dos lixiviados (Coastech Research Inc. 1991; US EPA 530-R-94-036 1994). As células de umidade representam assim, câmaras de intemperismo que podem ser de mais simples a mais complexas, cujo objetivo é a modelar as taxas de oxidação. (Coastech Research Inc. 1991). O teste realizado por (Sobek et al. 1978) usou uma amostra de 200g triturada a menos 2,38 mm em um recipiente plástico fechado, com ciclos semanais de lixiviação. Não existe um padrão de duração destes testes mas a duração tem sido no mínimo de 10 semanas ou mais, porém o protocolo da ASTM D5744 – 13 (2018) recomenda o tempo de 20 semanas, mas (Bowell et al. 2006) mostrou que pode haver arbitrariedade na definição de tempo de realização destes testes, cujo mesmo deve ir ao encontro dos objetivos do trabalho.

O protocolo ASTM D5744 – 13 (2018) é um conjunto de procedimentos que visam acelerar o intemperismo natural de uma amostra de material sólido para que produtos de intemperismo usados no diagnóstico possam ser produzidos, coletados e quantificados. Os produtos de intemperismo solúveis são mobilizados por uma

lixiviação aquosa de volume fixo que é executada, coletada e analisada semanalmente.

Este protocolo apresenta duas alternativas para desenvolver o teste (opções A e B), que diferem apenas na maneira como o oxigênio é fornecido às amostras nas células de umidade individuais.

- O protocolo da Opção A, os ciclos de fluxo contínuo semanais são compostos por três dias de ar seco (menos de 10% de umidade relativa) e três dias de ar saturado com água (aproximadamente 95% de umidade relativa) bombeados para amostra, seguidos de uma lixiviação com água no sétimo dia.
- O protocolo da Opção B, cada célula é armazenada por seis dias sob condições de temperatura e umidade controladas e relativamente constantes, e o oxigênio é fornecido à amostra por difusão (e possivelmente advecção) do ar ambiente, e não por bombeamento.

Uma câmara térmica pode ser uma saída para armazenar as amostras ou um compartimento fechado em que possa manter a temperatura e umidade controladas durante 6 dias de armazenamento e a lixiviação no 7º dia com um volume fixo de 500 a 1000mL (ASTM D5744 – 13 2018).

2.2.2.2 Teste de coluna ou Lisímetro

Tal como as células de umidade, este teste tem o propósito de modelar, em laboratório, os processos geoquímicos de intemperismo, determinar a taxa e a variação temporal na geração de ácido e na qualidade da água dos lixiviados, como também de avaliar o efeito de diferentes técnicas de descarte na geração de DAM (Coastech Research Inc. 1991). Lisímetro é um termo frequentemente usado como sinônimo de coluna. Os lisímetros podem ser construídos para permitir o teste de material que pesa de algumas centenas de gramas a várias toneladas de amostra não pulverizada cujo lixiviado é obtido com uma única passagem de água deionizada (Coastech Research Inc. 1991). Estes testes monitoram a qualidade dos lixiviados ao longo do tempo por amostragem cíclica (semanal ou mensal) (Parbhakar-Fox and Lottermoser 2015). São coletados dados sobre a reatividade do

sulfeto, cinética de oxidação, solubilidade do metal e o comportamento de lixiviação dos materiais de teste. A flexibilidade experimental, no que diz respeito ao tamanho do grão, massa da amostra e frequência da coleta de lixiviados é uma das vantagens deste método, porém a falta de avaliações mineralógicas e microtexturais integradas durante o experimento é uma desvantagem (Parbhakar-Fox and Lottermoser 2015).

2.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS TESTES PREDITIVOS E INTEMPERISMO NATURAL

Os testes preditivos, em especial os cinéticos foram desenvolvidos em geral para “acelerar o intemperismo” natural dos resíduos de mineração, com vista a fornecer informações em tempo útil sobre o potencial de geração de acidez, o que pode ser uma vantagem por condensar o tempo que seria necessário no ambiente natural, de modo que decisões de planejamento em relação a mina possam ser tomadas (US EPA 530-R-94-036 1994). Com isso, é importante que o teste forneça informações coerentes de taxas de oxidação e qualidade da água. Porém, apesar das vantagens que estes testes têm no estudo das drenagens ácidas de minas, pouco se tem discutido e há ainda uma certa discrepância na literatura sobre as suas limitações e dificuldades na sua extrapolação para a realidade (Sapsford et al. 2008).

Sem contar com a complexidade do transporte de contaminantes e da influência das bactérias que há muito se reconhece a sua capacidade de catalisar a oxidação de sulfetos metálicos, as taxas de intemperismo mineral podem diferir grandemente entre as observadas no laboratório, com os observados em campo, por vários motivos (Bowell et al. 2000; Sapsford et al. 2008) como a cinética da pirita, precipitação de minerais secundários e o clima.

Segundo Sapsford et al (2008) grandes diferenças de temperatura entre o laboratório e o campo podem significar que a taxa de intemperismo é realmente consideravelmente mais rápida no campo. Alternativamente, a limitação do transporte de oxigênio na macro ou microescala (por exemplo, passivação de superfícies minerais por precipitados secundários) pode significar que as taxas de

intemperismo medidas no laboratório são consideravelmente mais rápidas que as do campo (Sapsford et al. 2008).

2.3.1 A cinética da pirita

A cinética da pirita é um processo complexo, porém destacamos aqui fatores que podem criar disparidades ao comparar testes de laboratório com os resultados de campo. Como é do conhecimento de cinética química, a taxa de oxidação da pirita nos resíduos de mineração é principalmente controlada pela disponibilidade de oxigênio e água na superfície do grão mineral (Gerke et al. 1998). Nos testes cinéticos conduzidos em laboratório sobretudo o teste de células de umidade o oxigênio é entregue normalmente por difusão vertical unidimensional (ASTM D5744 – 13 2018). Para além de que, a distribuição do tamanho de partícula influenciará na difusão do oxigênio e a na superfície disponível para reações controladas cineticamente, com um aumento na área de superfície com diminuição do tamanho de partícula, que por sua vez pode influenciar a reatividade (dependendo do modo de ocorrência do mineral específico). Desta forma, o tamanho das partículas também influenciará a quantidade de retenção de água nas células de lixiviação. Isso pode diminuir ou aumentar a reatividade da amostra (Anawar 2013). Partículas de tamanho de grão uniforme e fino leva a uma permeabilidade muito menor do que aquela nas pilhas de rejeitos, tem maior movimento de água e mais oxigênio e o transporte mais rápido de oxigênio o que afetará na taxa de ácido gerado na DAM (Lottermoser 2010).

A cinética da oxidação da pirita combinada com a variabilidade espacial do transporte de solutos e das propriedades geoquímicas pode ter um efeito significativo na duração do processo de acidificação, no movimento espaço-temporal da frente da oxidação e no longo prazo de evolução da lixiviação de contaminantes através da zona vadosa relativamente grande das pilhas de rejeito, isto se os rejeitos foram colocados em uma base permeável, as águas subterrâneas regionais podem migrar para os rejeitos e promover a oxidação (Lottermoser 2010) o que não acontece com as células de umidade pois oxigênio está restrito a fase aérea.

2.3.2 A influência da sazonalidade

As mudanças climáticas podem influenciar na qualidade da água nos reservatórios, pois estas mudanças podem resultar no aumento da temperatura, alta evaporação, redução de precipitação e diminuição do fluxo de água doce nos reservatórios. As influências das mudanças climáticas na hidrologia específica do local e na entrada de água alterada podem influenciar significativamente os processos físicos, químicos e biológicos na drenagem ácida de minas, o que por sua vez pode afetar a qualidade da água do reservatório (Anawar 2013).

Estudos feitos por Søndergaard et al (2007) no qual avaliaram as tendências sazonais na liberação de elementos na DAM a partir de rejeitos de mineração da mina de carvão com alto teor de sulfeto no ártico em Svalbard (78°N), revelaram que altas concentrações de elementos nos fluxos durante as primeiras semanas de degelo resultavam dos processos de oxidação de sulfetos, troca iônica e intemperismo de silicatos que ocorriam na pilha de rejeitos que liberava altas concentrações de metais Fe, Al, Mn, Zn e Ni mas como o transporte no inverno de poluentes aquáticos é restrito devido a uma camada externa congelada, eles eram liberados com a primeira água de fusão.

Por outro lado, diferentes processos biogeoquímicos e hidrológicos podem ser afetados pelas mudanças climáticas, pois o aumento da temperatura, é um importante parâmetro de mudança climática, no verão favorece o desenvolvimento de condições anóxicas ou subóxicas nos sedimentos, aumenta a atividade bacteriana e favorece a redução das fases de óxidos e a mobilização de metais e metalóides associados (Masson et al. 2007).

2.3.2.1 A influência dos minerais secundários

A precipitação de alguns minerais secundários pode influenciar o pH da água da mina, pois sua formação gera ou consome íons hidrogênio. Geralmente, a formação de hidróxidos de Fe^{3+} ou Al^{3+} gera ácido, enquanto a precipitação de sais de sulfato de Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} , como jarosita, alunita, coquimbite, jurbanita, halotricita ou melanterita consome ácido (Lottermoser 2010). No entanto, esse consumo de acidez é apenas temporário, pois esses minerais, particularmente os

sulfatos simples de metais hidratados, tendem a ser solúveis e liberam sua acidez armazenada após a dissolução como descrito no ponto 2.1.1 e na tabela 2 (Lottermoser 2010).

Se por um lado, a precipitação de minerais secundários em pilhas de rejeito pode fazer com que haja redução na taxa de liberação de sulfatos e de elementos traço, por outro lado a existência de minerais secundários resultantes da oxidação da pirita pode dominar a química dos lixiviados nas células de umidade e subestimar taxas de liberação de metais que seriam de esperar decorrentes da oxidação da pirita (Bowell et al. 2006). Como nos referimos anteriormente os produtos de oxidação da pirita podem gerar acidez suficiente para mobilizar elementos traço de que são geralmente solúveis em pH baixo.

Sapsford et al (2008) entende que as taxas de liberação da célula de umidade não refletem as taxas de liberação no campo, mas que podem ser usadas para estimar as taxas de intemperismo dos diferentes minerais, como Cu para calcopirita, Zn para esfalerita.

2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DO CARVÃO

2.4.1 Definição de carvão

A definição hoje aceite sobre carvão é estabelecida pela norma ISO 11760:2005 que define carvão mineral como:

...“rocha sedimentar carbonada, fundamentalmente derivada de restos vegetais, com matéria mineral associada correspondendo a um teor em cinzas inferior ou igual a 50%, em massa, expresso na base seco” (Lemos de Sousa and Rodrigues 2012).

Os parâmetros distintivos usados para categorização dos carvões são a Composição petrográfica, grau (ou grau de incarbonização) e Categoria.

2.4.1.1 Composição petrográfica

A composição petrográfica refere-se aos constituintes microscópicos e/ou macroscópicos. São constituintes microscópicos os macerais e os microlitótipos.

Os macerais são os constituintes elementares dos carvões a nível microscópico, a semelhança dos minerais nas rochas cristalinas, visíveis em amostras de secções delgadas ou polidas de amostras não intemperizadas de carvão (Lemos de Sousa et al. 2012).

Os macerais estão divididos em grupos três que são: grupo da vitrinite, grupo da inertinite e o grupo da liptinite. Esta classificação é baseada nos critérios como a origem botânica, propriedades físicas, grau de degradação mecânica e/ ou bioquímica, etc., que são (Lemos de Sousa et al. 2012).

2.4.1.2 Grau (ou grau de incarbonização, ou grau de carbonificação)

Corresponde ao estado de evolução atingido no decurso do processo natural chamado incarbonização. O grau é o principal atributo dos carvões que permite a sua classificação, que vai desde carvão de grau inferior, médio, superior podendo evoluir até a semigrafite e grafite (Lemos de Sousa et al. 2012). O principal parâmetro usado para definir o grau do carvão é poder refletor máximo (ou aleatório) da huminite-vitrinite (%R_r).

2.4.1.3 Categoria

A categoria refere-se à quantidade de matéria mineral presente no carvão, é um atributo distintivo de relevante importância, uma vez que define a qualidade do carvão no mercado e os custos de beneficiamento do mesmo para redução da matéria mineral, sobretudo a pirita e metais tóxicos (Lemos de Sousa et al. 2012).

Segundo (Lemos de Sousa et al. 2012) matéria mineral pode estar presente nos carvões nas seguintes formas:

- a) Cinzas vegetais – correspondem aos constituintes inorgânicos, sob a forma de elementos minoritários e traço, do material vegetal primitivo;
- b) Estéreis intercalares das camadas de carvão;

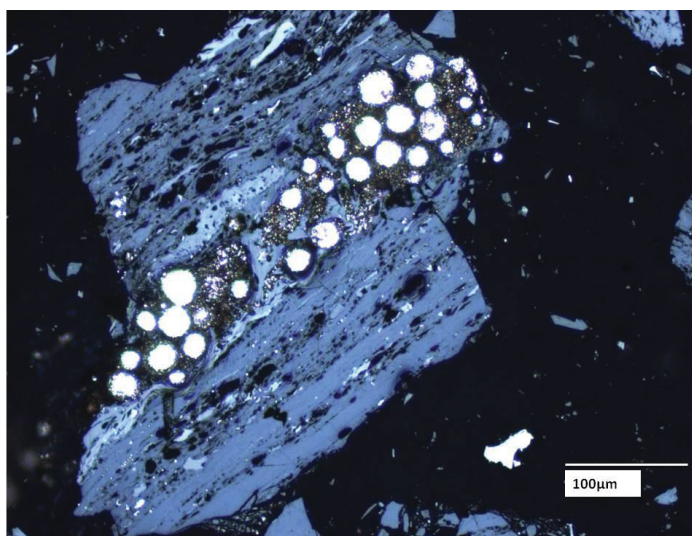
c) As inclusões minerais inseridas na massa do carvão, que podem ser de dois tipos:

- Singenéticas, quando ocorrem intercrescidas na matéria orgânica por deposição no decurso da génese da camada de carvão, ou de neoformação, logo no início da diagénese.
- Epigenéticas, quando depositadas posteriormente em fraturas ou fissuras, ou tendo resultado da transformação de inclusões singenéticas.

Um bom exemplo das inclusões minerais singenéticas e epigenéticas são os sulfetos, no caso concreto a pirita cuja forma de aparência comumente encontrada da pirita singenética é a framboidal (Win et al. 2013), que ocorre no seio de macerais do grupo vitrinita (figura 4, Manharage 2014). Esta forma-se durante a acumulação da turfa e/ou durante o processo de humificação e corresponde habitualmente a pequenas partículas dispersas na matéria orgânica (Win et al. 2013).

A pirita singenética é resultado da interação do Fe dissolvido com H_2S , resultante da redução de sulfatos por atividade bacteriana em ambientes redutores, de deposição da turfa. As turfeiras com influência marinha apresentam altos teores de S (principalmente S pirítico), enquanto as turfeiras de água doce têm baixos teores de S (Kalkreuth et al. 2010). A distribuição do S nos leitos de carvão da formação Rio Bonito (Estado do Paraná, sul do Brasil), teve uma forte influência das correntes marinhas (Kalkreuth et al. 2010).

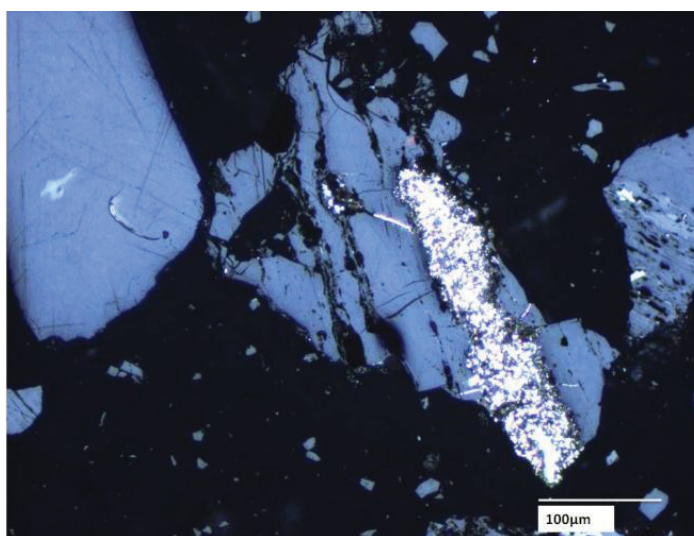
FIGURA 4 – EXEMPLO DE PIRITA SINGENÉTICA FRAMBOIDAL



FONTE: Manharage (2014). Pirita singenética framboidal no interior da colotelinite

A pirita epigenética é incorporada após a compactação das turfeiras, ocorre principalmente a preenchendo fraturas (*cleats*), cavidades e poros (Win et al. 2013). A figura 5 mostra a ocorrência de pirita epigenética preenchendo fraturas (*cleats*) (Manharage 2014). A formação da pirita epigenética depende da disponibilidade de S reduzido e íons Fe dissolvido, bem como de um local apropriado (fraturas). Como também pode ser precipitada como resultado da percolação de água nas fraturas, cavidades e poros das camadas de carvão após a acumulação das turfeiras (Win et al. 2013).

FIGURA 5 – EXEMPLO DE PIRITA EPIGENÉTICA



FONTE: Manharage (2014). Pirita epigenética a preencher fraturas (*cleats*) das camadas de carvão.

2.5 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MODOS DE OCORRÊNCIA DE ELEMENTOS TRAÇO NOS CARVÕES

Embora as associações orgânicas constituem um modo principal de ocorrência para vários elementos traço em carvões (Finkelman 1981a), em geral, é razoável acreditar que todos os elementos traço estejam presentes, parcialmente associados à matéria orgânica e parcialmente associados à matéria mineral, com um certo grau de afinidade para cada forma que varia de elemento para elemento.

2.5.1 Afinidade orgânica/inorgânica dos elementos traço

Dois conceitos têm sido amplamente usados no tocante ao comportamento geoquímico dos elementos traço no carvão, o de afinidade orgânica e organicamente associado. Embora possa parecer a mesma coisa mas o termo afinidade orgânica e associação orgânica tem significados diferentes no que diz respeito ao comportamento geoquímico dos elementos traço no carvão (Dai et al. 2020). O conceito de afinidade orgânica/inorgânica foi introduzido por Gluskoter et al (1976) embora Goldschmidt and Peters (1933) tenham sido pioneiros no estudo combinações inorgânicas de elementos traço no carvão e a identificar complexos organometálicos portadores de V, Mo e Ni. O conceito de afinidade foi inicialmente usado para tentar explicar o modo de ocorrência dos elementos traço, baseada em testes de densimétricos, em que se avaliava o comportamento do elemento durante a separação por densidade no flutuador, da qual resultava numa fração de mais leves presumivelmente organicamente ligada e outra fração mais pesada presumidamente inorganicamente ligada (Zubovic et al. 1961; Gluskoter et al. 1976).

Entende-se por afinidade orgânica/inorgânica a tendência de elemento químico estar intrinsecamente ou quimicamente ligado aos grupos funcionais orgânicos (Dai et al. 2020), enquanto a associação orgânica ou inorgânica é simplesmente o modo de ocorrência (Finkelman 1981b; Finkelman et al. 2017, 2019). A associação orgânica também é um termo controverso até certo ponto na vasta literatura, porém uma distinção recente feita por Dai et al. (2020) clarifica melhor este termo, considerado a verdadeira associação orgânica e a suposta associação orgânica. Na qual o primeiro termo refere-se a uma ligação do elemento traço com a estrutura orgânica, enquanto o segundo termo inclui minerais e/ou mineralóides não cristalinos na submicrônica e nano escalas, bem como elementos dissolvidos na água dos poros e, em alguns casos, elementos adsorvidos nas superfícies internas dos microporos dentro os componentes orgânicos. Atendendo que este trabalho faz o uso de métodos indiretos, iremos aqui considerar o último termo para caracterizar a associação orgânica.

2.5.2 Modos de ocorrência de elementos traço no carvão

A matéria mineral em carvões betuminosos é geralmente entendida como minerais que se decompõem principalmente para formar a maior parte do rendimento de cinzas, isto inclui, partículas inorgânicas discretas cristalina ou não (que representam verdadeiros minerais); elementos dissolvidos na água dos poros do carvão e; mineralóides não cristalinos (na submicrônica e nano escalas) (Ward 2002; Ward et al. 2007; Dai et al. 2020). Porém, como já abordamos na seção anterior a associação inorgânica neste trabalho será restrita os elementos traço associados a matéria mineral correspondente as partículas inorgânicas discretas, que representam verdadeiros componentes minerais.

Apesar da definição das associações de elementos traço no carvão ainda ser é um desafio, sobretudo no aspecto quantitativo, uma vez que sabemos e, é consensual que os elementos podem estar tanto organicamente quanto inorganicamente associados, poucos estudos tentaram fazer uma sistematização de modos de ocorrência em termos quantitativos. Contudo, um estudo recente sobre o modo de ocorrência dos elementos traço nos carvões realizado por Finkelman et al (2017) em carvões sub-betuminosos e betuminosos, sistematizou modos de ocorrência em termos quantitativos para 42 elementos e os seus níveis de confiança, conforme consta na tabela 6.

Este estudo realizado por Finkelman et al. (2017) apesar de ser de grande importância no estudo de elementos traço, deve ser usado com cuidado, pois a composição da matéria mineral nos carvões é bastante variável dependendo de ambiente de formação e origem da matéria orgânica e as técnicas usadas para identificar estas associações, no caso a lixiviação seletiva, apresentam certas desvantagens como por exemplo, elementos na submicrônica e nano escala podem ser resistentes aos ataques químicos e serem incluídos como associados a matéria orgânica, os solventes usados para cada fase podem dissolver mais de uma fase, a água pode dissolver outras fases na presença de minerais secundários solúveis e tornar o meio ácido, assim com o HCl pode dissolver carbonatos e monossulfetos e sulfatos (Finkelman et al. 2017; Dai et al. 2020).

TABELA 6 – MODOS DE OCORRÊNCIA DOS ELEMENTOS TRAÇO EM TERMOS QUANTITATIVOS

Elementos	Carvão betuminoso	Carvão sub-betuminoso
Alumínio (Al)	90% silicatos , 10% AO	65% silicatos , 35% AO
Antimônio (Sb)	55% sulfeto, 25% silicatos, 10% monossulfeto, 10% OA e/outra fase argilo	50% silicatos, 20% sulfeto, 10% monossulfeto, 20% AO e outros
Arsênio (As)	70% pirita , 15% argilominerais, 15% <i>monossulfeto, AO e/ou outra fase</i>	40% pirita , 30% OA, 15% silicatos, 15% monossulfeto, carbonatos
Bário (Ba)	40% silicatos, 15% carbonato, 45% <i>barita, fosfato, AO (EUA)</i> 60% silicatos, 15% carbonatos, 25% <i>barita, fosfato, AO (não dos EUA)</i>	75 % carbonatos, 10% silicatos, 15% OA, <i>sulfatos, fosfatos</i>
Cálcio (Ca)	70% carbonatos , 20% OA, 5% silicatos, 5% <i>fosfato, etc.</i>	60% carbonatos , 35% OA , 5% silicatos
Cadmio (Cd)	65% monossulfeto (principalmente a esfalerita), 25% pirita, 10% silicatos	80% monossulfeto (esfalerita), 10% pirita, 10% silicatos
Cobalto (Co)	35% monossulfeto, 20% <i>silicatos</i> , 20% <i>sulfeto</i> , 20% OA	30% OA, 25% <i>monossulfeto</i> , 25% <i>argilominerais</i> , 15% <i>pirita</i>
Cobre (Cu)	45% pirita, 30% calcopirita, 20% argilominerais, 5% OA	30% pirita, 30% calcopirita, 20% argilominerais, 20% OA
Cromo (Cr)	75% silicatos , 10% sulfeto , 10% OA , 5% óxidos	<i>75% silicatos</i> , <i>10% sulfeto</i> , <i>10% OA</i> , 5% <i>óxidos</i>
Ferro (Fe)	50% sulfeto (pirita), 25% carbonatos, 20% silicatos, 5% <i>outras fases</i> Note: the Australian coals have more carbonate iron and less sulfide iron.	60% carbonatos e outros, 20% sulfeto, 15% silicatos, 5% OA
Chumbo (Pb)	55% monossulfeto (galena), 35% pirite, 5% silicatos, 5% outras fases	50% monossulfeto (galena), 10% pirita, 25% silicatos, 15% outras fases
Magnésio (Mg)	30% silicatos, 25% calcita, 25% anquerita/dolomita, 20% OA	60% OA, 30% calcita, 10% silicatos
Manganês (Mn)	50% calcita, 25% argilominerais, 15% siderita, 10% AO (EUA) 85% calcita, 10% silicatos, 5% OA (não dos EUA)	75% calcita, 10% silicatos, 5% siderita, 10% OA
Molibdênio (Mo)	55% sulfeto, 30% silicatos, 15% <i>carbonatos, sulfatos, OA</i>	65% silicatos, 15% sulfetos, 20% AO, <i>etc.</i>
Níquel (Ni)	30% argilominerais, 25% pirita 30% <i>grupo linnaeita e outros monossulfetos</i> , 15% OA, <i>sulfatos, carbonatos</i>	30% OA, 30% <i>monossulfetos, sulfates, carbonatos</i> , 20% argilominerais, 20% sulfetos
Fósforo (P)	95% Fosfatos , 5% OA	85% fosfatos , 15% OA
Potássio (K)	95% silicatos	75% silicatos , 50% OA, <i>sais</i>
Sódio (Na)	80% silicatos (principalmente argilominerais) , 20% OA	65% OA, 35% <i>argilominerais, sais, água dos poros</i>
Titânio (Ti)	65% argilominerais, 35% Ti-óxidos	
Vanádio (V)	65% silicatos, provavelmente argilominerais, 35% OA, <i>etc.</i>	50% silicatos, 50% OA, outras fases
Zinco (Zn)	45% esfalerita, 30% pirita, 25% silicatos	55% esfalerita, 15% pirita, 5% silicatos, 15% OA

Negrito = alto grau de confiança; não-negrito = grau moderado de confiança, *itálico* = baixo grau de confiança. Fonte: Finkelman et al (2017)

Olhando para os modos de ocorrência apresentados na tabela 5, os elementos traço podem ocorrer em três grupos de minerais frequentemente presentes em carvões: Silicatos, carbonatos e sulfetos (Finkelman 1981b; Davis et al. 1984). Outros grupos de minerais como sulfatos (geralmente derivados de oxidação de sulfetos), fosfatos, óxidos e oxihidróxidos podem também ser importantes hospedeiros de elementos traço.

2.5.2.1 Silicatos

Os argilominerais são os silicatos que mais servem de hospedeiros para elementos traço (Finkelman et al. 2019). Os argilominerais frequentemente encontrados nos carvões são caulinita, illita, montmorilonita, argilominerais de camada mista e clorita. Estes podem ser derivados de entrada de material detrítico, transformação e neoformação (Finkelman 1981b; Davis et al. 1984). A entrada de material detrítico é uma linha de evidência para presença de uma fase mineral que se pensa formar apenas a temperaturas e pressões superiores às experimentadas durante a história de coalificação, o exemplo disso, são os politipos de illita, 1md, 1m, 2m₁ e 3T encontrados em rochas sedimentares, em que os politipos 1md e 1m são formados em ambientes de baixas temperaturas, podendo estar relacionados com processos diagenéticos e o politipo 2m₁ formado em altas temperaturas, relacionado com material detrítico (Davis et al. 1984). A transformação envolve a alteração de minerais detríticos, o exemplo disso é a transformação de esmectitas para caulinita que pode se dar em condições pH baixo e a perda de cátions na presença de matéria orgânica (Staub and Cohen 1978; Finkelman 1981b; Davis et al. 1984). E a neoformação envolve a precipitação de argilominerais a partir de soluções ou géis (Davis et al. 1984). Alguns estudos sugerem alguns elementos associados aos argilominerais como Be, Cr, Cs, F, Ga, Li, Rb, Ti, V em carvão betuminoso, outros associariam o Ti com illitas e Ga e V a caulinitas (Finkelman 1981a). Contudo, o estudo realizado por Kuhn et al (1980) foi o que agrupou mais elementos traço associados aos argilominerais (tabela 7). Assim como também agrupou para outros grupos de minerais que serão descritos neste trabalho.

Apesar da sílica constituir uma parte expressiva de matéria mineral dos carvões, seus polimorfos, quartzo, calcedônia e cristobalita não são fontes prováveis

de elementos traço (Finkelman et al. 2019). Porém algumas inclusões rutilíticas foram observadas no quartzo dos carvões de Waynesburg – EUA (Davis et al. 1984) e nos carvões de Moatize-Moçambique (Vasconcelos 1995) todos de origem detrítica. A ocorrência usual de sílica em camadas de carvão é como grãos discretos de quartzo (Davis et al. 1984). Porém, o quartzo é talvez mais comumente encontrado como preenchimento de células e poros na matéria orgânica, um modo de ocorrência que indica claramente um processo de precipitação autigênica, mas, nem sempre é claro a origem da sílica que formou o quartzo.

Os minerais pesados como zircão, topázio, turmalina e a granada são encontrados como vestígios em alguns carvões (Finkelman et al. 2019) e são hospedeiros de alguns elementos específicos como por exemplo, Zr, Hf, ETR, Nb, Ta, Th e U (zircão); e Li, B e F (turmalina) (Finkelman et al. 2019).

TABELA 7 – ELEMENTOS COMUMENTE ASSOCIADOS AOS PRINCIPAIS MINERAIS ENCONTRADOS NOS CARVÕES

Grupo	Fase Mineral	Constituintes majoritários	Constituintes traço
Sulfetos	Pirita, marcassita	Fe, S	As, Cd, Hg, Ag, Pb, Fe,
	Esfalerita	Zn, S	Zn, Cu, Co, Sn, Ni, Mo,
	Galena	Pb, S	Se, Ga
Sulfatos	Barita	Ba, S	Sr, Pb, Ca
	Gipsita	Ca, S	
Carbonatos	Calcita	Ca	Ba, Sr, Pb, Mn, Ca
	Siderita	Fe	Fe, M
	Anquerita	Ca, Fe	
	Dolomita	Ca, Mg	
Fosfatos	Apatita	Ca, P, F	ETR, U, Ce, Mn, C1, Mg
	Quartzo	Si	
Silicatos	Zircão	Si, Zr	Hf, Th, P
	Turmalina	Ca, Mg, Fe, B, Al, Si	Li, F
	Feldspato plagioclásio	Ca, Na, Al, Si	Ba, Sr, Mn, Ti, Fe, Mg
	Feldspato alcalino	K, Al, Si	Rb, Ba, Sr, Fe, Mg, Ti, Li
	Moscovita	K, Al, Si	F, Rb, Cs, Ba, Mg, Fe
Argilominerais	Caulinita	Al, Si	Ti, Mg, Fe, entre outros
	Ilita	Al, Si, K	Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, Li,
	Montmorilonita	81, Si, Mg, Fe	V, B, Mn, Cr, Cu, Ni, Rb,
	Argilominerais de camada mista	Al, Si, K, Mg, Fe	Cs, Ga, Be, Zn, Se, F, La,
	Clorita	Al, Si, Fe, Mn, Mg	Ba, Sr, Co, entre outros

FONTE: Kuhn et al. (1980)

2.5.2.2 Sulfetos

Os sulfetos mais comuns nos carvões são pirita e marcassita (FeS_2), enquanto outros sulfetos como calcopirita, esfalerita, galena e arsenopirita são relatados em níveis vestigiais (Finkelman 1981b). Pirita e marcassita estão presentes na maioria dos carvões em diferentes tamanhos e formas. Alguns elementos traço podem substituir isomorficamente o ferro da pirita e ocorrer como sulfetos minerais na pirita, porém, é difícil distinguir entre matéria em verdadeira solução sólida na estrutura de pirita e impurezas contidas em minerais discretos. (Finkelman 1981b).

Finkelman (1981b) propôs várias associações e/ou presença de vários elementos traço associados a pirita, como Ag, Bi, Ga, Ge, In, Mn, Sb, Sn e Ti. Vários outros autores propuseram presença e/ou associações para diferentes carvões como por exemplo Hatch et al (1984) em estudos de carvão de Iowa nos EUA, encontraram correlações fortes de As, Hg e Sb, e moderadas de Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, U e V com a pirita, (Finkelman 1990 apud Brinkmann 1977) em alguns carvões do leste da Alemanha encontrou Co e Ni associados a marcassita, Finkelman 1990 (apud Voskresenskaya, 1968) observou que a pirita e marcassita presentes nos carvões da antiga União Soviética continham elevados teores de Ti, As, Cu, Mo, Pb e Zn.

A esfalerita é o principal mineral de Zn na maioria dos carvões betuminosos e também uma importante fonte de cádmio (Finkelman 1981a; Finkelman et al. 2019). É provavelmente o segundo sulfeto mais relatado nos carvões do mundo a seguir a pirita e a marcassita (FeS_2), suas primeiras referências são procedentes dos carvões de Netherseal, Leicestershire no Reino Unido e de Bicknell em Indiana nos EUA (Finkelman 1981b), onde a esfalerita foi encontrada em nódulos de pirita-marcassita no xisto adjacente aos leitos de carvão. Também foi encontrado no carvão alemão (Finkelman 1990 apud Mackowsky, 1982), carvão checoslovaco (Bouska 1981), no carvão do Reino Unido (Spears and Caswell 1986), da África do Sul (Falcon and Snyman 1986), nos carvões sul Brasileiros (Levandowski and Kalkreuth 2009; Cutruneo et al. 2014) .

A galena (PbS), embora seja um constituinte raro comparado a esfalerita nos carvões, ela é sem dúvida uma importante fonte de Pb em alguns carvões (Finkelman 1981b; Finkelman et al. 2019). Em geral valores Zn são em carvões são

superiores aos de Pb, assim, valores acima de 1000 mg.kg^{-1} para Zn e 300 mg.kg^{-1} para Pb são considerados anômalos (Finkelman 1981b). Estudos sobre a ocorrência da galena em carvões são escassos e na maioria dos casos, as estimativas são dadas com base em observações por microscopia óptica (Finkelman 1981b). Entretanto, Finkelman (1990 apud Binns e Harrow, 1897) reportou a ocorrência de PbS no de carvão em Leicestershire, Reino Unido, que continha alguns traço como Ag, Cu e Zn, assim como nos carvões dos EUA, e da Alemanha (Finkelman 1990 apud Mackowsky, 1982). Também foi reportada a sua ocorrência em carvões da Checoslováquia (Bouska 1981) e Reino Unido (Spears and Caswell 1986; Cressey and Cressey 1988). Nos carvões sul Brasileiros galena vestigial foi detectada por (Cutruneo et al. 2014).

A calcopirita (CuFeS_2), também figura como um dos minerais de sulfetos encontrados nos carvões, e que representa também uma das principais fontes de Cu no carvão (Finkelman et al. 2019). Já foi reportado em carvões de Netherseal, Leicestershire, Reino Unido Finkelman (1990 apud Binns e Harrow, 1897) no carvão australiano (Kemezys e Taylor, 1964), em vários depósitos de carvões dos EUA (Finkelman 1981a), carvões da Alemanha Finkelman (1990, apud Mackowsky, 1982), da Checoslováquia, entre outros.

Outros sulfetos como arsenopirita (FeAsS), a sua ocorrência nos carvões é apenas especulativa e não foram baseadas em evidências (Finkelman 1994). O cinábrio (HgS) foi reportado maioritariamente em carvões da Rússia e a presença de Milerita (NiS) em carvões dos EUA (Finkelman 1981b) e em carvões sul brasileiros (Cutruneo et al. 2014). Porém ocorrências de As, Ni e Se estão mais vinculadas a presença da pirita, (Kolker 2012) mostrou que As é o mais abundante na pirita ou marcassita que elementos como Se e Ni. Na tabela 6, apresentada anteriormente constam os elementos traço cujas suas ocorrências foram vinculadas aos sulfetos presentes em vários carvões nos EUA.

2.5.2.3 Carbonatos

Os minerais de carbonatos são comumente encontrados na grande maioria dos carvões betuminosos, sendo os principais a calcita, siderita, dolomita e anquerita (Finkelman 1981b; Finkelman et al. 2019). Normalmente quando presentes

tornam-se hospedeiros de Ca, Mg, Fe, Mn Sr e de terras raras (com menor afinidade) e por vezes o Zn (Swaine 1990; Finkelman et al. 2019).

A presença de minerais carbonato é na maioria das vezes de origem autigênica, precipitadas como preenchimentos de poros, nódulos ou costuras e preenchimentos de fraturas no leito de turfa ou carvão (Finkelman 1981b). Nos carbonatos as substituições mais frequentes são, Mn^{2+} substituindo Fe^{2+} (siderita, anquerita) e Ca^{2+} (calcita e anquerita) e Sr^{2+} substituindo Ca^{2+} (calcita) (Swaine 1990). Embora que isoladamente ou pouco frequentes, outros carbonatos foram identificados, incluindo a aragonita ($CaCO_3$), witherita ($BaCO_3$), estrontianita ($SrCO_3$), dawsonita ($NaAlCO_3(OH)_2$) e membros do bastnasita (Finkelman et al. 2019).

2.5.2.4 Sulfatos

Os sulfatos estão geralmente presentes nos carvões como produtos da oxidação secundária, porém os sulfatos singenéticos mais comuns são o gesso (Ward 2002, 2016; Finkelman et al. 2019) e a barita (Finkelman et al. 2017, 2019). Porém, uma ocorrência incomum de szomolnokita ($FeSO_4 \cdot H_2O$) foi relatada em um carvão betuminoso do Kentucky, EUA, onde parte da pirita foi oxidada no carvão não exposto e não intemperizado (Wiese et al. 1987). Os sulfatos são maiores hospedeiros de elementos majoritários como por Ca, Fe, K, Al, Na e Mg, como também de elementos traço como Sr, Ba e Be (Finkelman et al. 2019).

2.5.2.5 Óxidos e oxihidróxidos

Os minerais de óxidos comumente encontrados em carvões são rutilo e seus polimorfos anatase e brookita (Finkelman et al. 2019). Estes minerais podem ser um importante grupo hospedeiro de Ti tal como outros óxidos como a ilmenita ($Fe^{2+}TiO_3$) e a cromita ($Fe^{2+}Cr_2^{3+}O_4$) para o Cr (Finkelman et al. 2017, 2019). Outros minerais de óxido e oxihidróxidos são importantes hospedeiros de elementos majoritários como de Fe e Al, sendo os de Fe mais comumente encontrados, como a magnetita (Fe_3O_4), limonita ($FeOOH \cdot nH_2O$) e hematita (Fe_2O_3) (Finkelman et al. 2019).

2.5.2.6 Fosfatos

Os minerais fosfatos e alumino-fosfatos nos carvões ocorrem tipicamente como preenchimento de células e poros, isolados ou intimamente misturados com caulinita e outros minerais e, portanto, representam depósitos precipitados no leito de turfa durante ou logo após a deposição, para além nódulos de fosforito e outros componentes de fosfato biogénico, bem como de partículas individuais de fósforo disseminadas (Ward 2016).

Os minerais fosfatados estão geralmente presentes na maioria dos carvões, cuja apatita ou flúor-apatita é o mais comum, mas outras formas de minerais fosfatados presentes em carvões incluem a solução sólida do grupo goyazita-gorceixita-crandalita-florencita (Cressey and Cressey 1988; Ward 2016; Finkelman et al. 2019). Porém, outros minerais como monazita, xenotima e alumino-fosfato rabdofano e silico-rabdofano, ocorrem nos carvões e representam importantes hospedeiros tanto para o fósforo como para elementos traço como Ba, Sr, U, elementos terras raras (ETR) e Y, (Ward 2016; Finkelman et al. 2019).

2.5.2.7 Elementos inorgânicos não minerais (NME)

Os elementos inorgânicos não minerais (NME) correspondem aos elementos dissolvidos nas águas dos poros do carvão, os elementos adsorvidos na superfície da matéria orgânica e os elementos de algum modo associado a matéria orgânica (Ward 2002, 2016; Dai et al. 2020). Os NME são considerados como matéria mineral dos carvões, pois contribuem significativamente para formação de cinzas em lignites e em carvões sub-betuminosos se houver baixas proporções de minerais cristalinos (Ward 2002, 2016). Porém, os NME estão presentes em pequenas proporções nos carvões mais evoluídos (betuminosos e antracites), porque a perda da umidade e a, aumento da aromatização nas estruturas químicas que ocorrem com a incarbonização crescente, resulta na perda/expulsão dos NME (Ward 2002).

A distribuição e a associação de NME nos carvões é também até certo ponto não muito clara, Brockway et al (1991) sugeriram que o carvão atua como um meio de troca iônica durante a percolação de água no movimento ascendente da água dos poros através dos leitos de carvão, impulsionada pela pressão hidrostática dos

aquíferos subjacentes combinada com os processos de evaporação da superfície, nisso, íons mais fortemente retidos na matéria orgânica se movem mais lentamente do que os menos fortemente retidos, e esta razão pode explicar a distribuição dos elementos Na e Mg (no topo), Ca (em alguma profundidade) e Fe e Al (perto da base) da camada de carvão baixo grau no Vale Latrobe, no sudeste da Austrália.

Para Li et al (2007) as distribuições de Ca, Al e S, são consistentes com a ocorrência desses elementos como uma parte inerente a matéria orgânica, assim como concentrações mensuráveis de Fe, Mg e Ti também presentes na matéria orgânica, especialmente na vitrinita de carvões de baixo grau, e que diminui à medida que o grau de incarbonização aumenta. Portanto, estes elementos estariam presentes em baixos níveis apenas nos macerais de carvão com $R_r > 0,6\%$, sugerindo expulsão com aromatização e outras alterações com o aumento do grau (Li et al. 2007; Ward 2016). O que provavelmente explicaria a existência de algumas fraturas curtas preenchidas com carbonatos e confinadas especialmente na vitrinita, em especial a colotenita e veias mais grossas de carbonato paralelo a camadas de carvão, que podem representar depósitos formados após a expulsão do Ca associado aos componentes orgânicos durante o período de incarbonização (Ward 2016).

2.5.3 Elementos traço associados à matéria orgânica

Os elementos traço ligam-se especificamente a certos grupos orgânicos como o grupo carbóxico ($-\text{COOH}$), hidroxil-fenólico ($-\text{OH}$), mercapto ou tióis ($-\text{SH}$) e amino ($=\text{NH}$) existentes na matéria orgânica formando complexos organometálicos por queletação (Finkelman 1981b). A formação de complexos organometálicos por queletação, foi considerada por Zubovic et al (1961) partindo do princípio clássico proposto por Goldschmidt (Gaillardet et al. 2006) em que a estabilidade do complexo seria dependente da carga do cátion (no complexo) versus o raio catiônico, ou seja, o potencial iônico, a configuração da ligação e o número de coordenação, a tendência a formar ligações covalentes em vez de iônicas e a tendência a combinar-se com o nitrogênio, em vez de com o oxigênio ou o enxofre na matéria orgânica (Zubovic et al. 1961). Estes complexos diminuem com o aumento do grau de incarbonização e a presença de grupos como ácidos carboxílicos não persistem

além do estágio da lenhite, mas grupos como tióis podem persistir até ao estágio de carvão betuminoso (Finkelman 1981b).

As primeiras descrições sobre associação de elementos traço com a matéria orgânica foram baseadas em métodos indiretos, sobretudo em testes de flotação. Porém, várias limitações ou constatações foram feitas a esta técnica por causa da presença de partículas muito finas de matéria mineral incorporadas em um material orgânico, bem como a distribuição de elementos traço em função dos macerais (Finkelman 1981b). Porém, contribuições feitas por como autores (Zubovic et al. 1961), (Gluskoter et al. 1976) e outros na sistematização das afinidades orgânicas apresentadas na tabela 8, resumida por (Finkelman 1981b) podem fornecer informações gerais úteis sobre o percentual de associação orgânica de elementos traço.

TABELA 8 – AFINIDADES ORGÂNICAS/INORGÂNICAS DOS ELEMENTOS TRAÇO

Associação orgânica (Horton and Aubrey. 1950)	% afinidade orgânica (Zubovic et al. 1961)	Ordem de afinidade orgânica (Ruch et al,1974)			
		Da cis	De Koven	Colchester	Herren
Ge	100	87	B	Ge	Ge
Be	75 – 100	52	Ge	Ga	B
Ga	75 – 100	79	Be	Be	P
Ti	75 – 100	78	Ti	Ti	Be
B	75 – 100	77	Ga	Sb	Sb
V	100	76	P	Co	Ti
Ni	0 – 75	59	V	P	Co
Cr	0 – 100	55	Cr	Ni	Se
Co	25 – 50	53	Sb	Cu	Ga
Y	-	53	Se	Se	V
Mo	50 – 75	40	Co	Cr	Ni
Cu	25 – 50	34	Cu	Mn	Pb
Sn	0	27	Ni	Zn	Cu
La	-	3	Mn	Zr	Hg
Zn	50	0	Zr	V	Zr
			Mo	Mo	Cr
			Cd	Pb	Mn
			Hg	Hg	As
			Pb	As	Mo
			Zn		Cd
			As		Zn
					Hg

Fonte: Finkelman (1981b)

Embora não seja possível generalizar as propostas feitas sobre as afinidades orgânica dos elementos traço apresentados na tabela 8, algumas similaridades foram constatadas por Finkelman (1981b) no tocante a certos elementos como B, Ge, Ga, Ti, Be que parece consensual a sua associação predominantemente com a matéria orgânica e por outro lado, elementos como Zr,

Mo, Mn, Pb, As, Hg, Cd e Zn predominantemente associado a matéria inorgânica. Apesar destas constatações alguns estudos recentes, demonstram que o Ge está inorganicamente associado na maioria dos carvões com baixo teor de Ge ($<1\mu\text{g/g}$) e organicamente associado em depósitos de carvão hospedeiros de Ge (Dai et al. 2015, 2020). O arsênio é descrito como sendo de pouca afinidade orgânica e principalmente associado a sulfetos na maioria dos carvões, entretanto, este elemento também apresenta associações orgânicas consideráveis, como por exemplo em carvões sub-betuminosos estudados por Finkelman et al (2017) onde 30% de As estava organicamente associado, assim como também sucedeu com Dianshi et al. (2018) que identificaram 35% de As, 41% de Se e 61% de Sb organicamente associados no carvão betuminoso, de idade Permiana proveniente do depósito de carvão de Huannan no norte da China. Proporções altas de As na forma de arseniato dispersos na matriz orgânica também foram encontradas em depósitos de carvão hospedeiros de Ge (Dai et al. 2015) e em antracites de idade Permiana no sudoeste de Guizhou, sudoeste da China cujo depósito de carvão tem alto teor de As, acima de 3.5% em peso (Ding et al. 2001).

2.5.4 Métodos de estudo de modos de ocorrência de elementos traço

Apesar de hoje haver grande avanço no estudo das associações de elementos minoritários e traço, as técnicas diretas de análise in situ são muito complexas e demandam muitos custos e tempo para a familiarização e utilização, por isso, que até hoje métodos indiretos são comumente usados no estudo dos modos de ocorrência de elementos traço.

Os testes estatísticos, têm sido a maneira mais simplista que vários autores têm encontrado para sugerir associações orgânicas de elementos traço em carvão. Esta saída de avaliar a correlação do elemento com o rendimento de cinzas de carvão é uma ferramenta preliminar útil para determinar as associações (Kortenski and Sotirov 2002). O teste de correlação de Pearson tem sido usado em várias publicações como (Kortenski and Sotirov 2002; Dai et al. 2005, 2015; Ribeiro et al. 2010; Sia and Abdullah 2011; Lin et al. 2017) entre outros identificaram associações com base na relações estatísticas com cinzas.

A estatística multivariada também usada para análises de modos de ocorrência de elementos traço no carvão, por meio de análise de componentes principais e por meio de análise de agrupamentos ou *cluster analysis* (Dai et al. 2020). Entretanto, os métodos estatísticos também são bastante questionados por vários autores (Finkelman 1981a, b; Glick and Davis 1987; Eskanazy et al. 2010; Geboy et al. 2013) sobretudo quando se tenta generalizar as associações. Geboy et al (2013) considera que os estudos sobre o carvão e produtos de combustão de carvão dependem mais do que simples números e estatísticas. Contudo, o uso da estatística e a correlação dos componentes no carvão devem ser apoiadas com observações da imagem (Geboy et al. 2013) ou por técnicas como DRX para tornar-se numa ferramenta útil na identificação de associações de elementos traço em carvões, como foi realizado por (Ward et al. 1999).

2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PERICULOSIDADE E DOENÇAS LIGADAS AOS ELEMENTOS MINORITÁRIOS E TRAÇO

O estudo dos efeitos ambientais sobre os elementos minoritários e traço é de grande importância porque muitos deles mesmo em pequenas quantidades podem ser prejudiciais à saúde humana. Consideram-se elementos minoritários no carvão, os que tenham teores menores que 1000 mg.kg^{-1} e, elementos traço os com teores menores que 100 mg.kg^{-1} (Sia and Abdullah 2011).

Segundo (Siegel 2002) nem todos metais e metaloides que podem ocorrer como traço em carvões são prejudiciais à saúde, alguns são micro ou macro nutrientes essenciais para manter um bom estado de saúde em seres humanos e outros organismos. A deficiência de Zn por exemplo pode ser prejudicial para o crescimento, desenvolvimento e reprodução. Alguns destes metais quando estão em excesso ou deficiência, podem causar problemas no funcionamento dos órgãos ou até mesmo falência, como por exemplo uma deficiência de Selênio em humanos, especialmente crianças pode ser a causa de insuficiência cardíaca congestiva (doença de Keshan) por outro lado, a ingestão de quantidades excessivas em adultos pode resultar em ruptura vascular aguda e hemorragia e/ou dermatite crônica, perda de cabelo, icterícia e cárie (Siegel 2002). A tabela 9 apresenta alguns elementos traço e suas funções e/ou efeitos no organismo humano.

TABELA 9 – ELEMENTOS TRAÇO E SEUS EFEITOS NO ORGANISMO

Elemento	Funções e/ou efeitos
As	Essencial. Mas é Carcinógeno
Be	Não essencial. Tóxico. Por inalação de pó de metal ou compostos
Cd	Não essencial. Tóxico em formas solúveis e respiráveis; interfere com o Zn na catálise enzimática e nos principais processos metabólicos e na biodisponibilidade do Zn. Bioacumulado em todos os níveis tóxicos. Tóxico para algumas plantas em concentrações muito inferiores a Zn, Pb e Cu. É cancerígeno e também é teratogênico e embrionário (Siegel 2002 apud Smith, 1999)
Co	Essencial. Localizado no site ativo da cobalamina (vitamina B12). Desempenha um papel importante nas reações bioquímicas essenciais para a vida.
Cr	Essencial. Cr (VI) - muito solúvel e mais tóxico. Cr (III) essencial em baixas concentrações, mas tóxico em níveis elevados, moderadamente solúvel
Cu	Essencial. Nutriente necessário, mas se em excesso pode ser tóxico
Fe	Elemento essencial. Pode exercer um forte influenciado nas reações biológicas
Hg	Não essencial e exposição frequente gera neuropatia
Mn	Essencial
Mo	Essencial. Para plantas e animais
Ni	Essencial para as plantas, possivelmente essencial para animais e seres humanos
Pb	Não-essencial e tóxico
Sb	Não-essencial
Se	Essencial em concentrações vestigiais; tóxico em concentrações elevadas
Sn	Não-essencial
Ti	Não-essencial
V	Essencial. Benéfico para proteção contra cáries e pode causar doenças pulmonares
Zn	Essencial para crescimento, desenvolvimento e reprodução

Fonte: Siegel (2002)

A RESOLUÇÃO CONAMA 430 (2011) considera como valores de referência para lançamento de efluente líquidos os que são apresentados na tabela 10. Porém, dentre os elementos traço potencialmente perigosos para o ambiente (PHTE) listados pela EPA segundo (Sia and Abdullah 2011), os elementos Be, Co, Sb, Th e U não fazem parte desta lista.

A RESOLUÇÃO CONAMA 430 (2011) também não prevê uma identificação das valências do As nos efluentes líquidos, porém, o conhecimento das valências é importante tanto para avaliação da toxicidade como da solubilidade e consequente mobilidade. Como já se vem referindo neste trabalho, é consensual que o As^{3+} é espécie mais tóxica e mais solúvel do que As^{5+} (Byron et al. 1967; Lottermoser 2010).

TABELA 10 – PARÂMETROS PARA LANÇAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Parâmetros /Inorgânicos	Valores máximos
pH	5 -9
Arsênio total (As)	0,5 mg/L
Bário total (Ba)	5,0 mg/L
Boro total (B)	5,0 mg/L
Cádmio total (Cd)	0,2 mg/L
Chumbo total (Pb)	0,5 mg/L
Cianeto total (CN)	1,0 mg/L
Cobre dissolvido (Cu)	1,0 mg/L
Cromo hexavalente (Cr +6)	0,1 mg/L
Cromo trivalente (Cr+3)	1,0 mg/L
Estanho total (Sn)	4,0 mg/L
Ferro dissolvido (Fe)	15,0 mg/L
Fluoreto total (F)	10,0 mg/L
Manganês dissolvido (Mn)	1,0 mg/L
Mercurio total (Hg)	0,01 mg/L
Níquel total (Ni)	2,0 mg/L
Prata total (Ag)	0,1 mg/L
Selênio total (Se)	0,30 mg/L
Sulfeto (S)	1,0 mg/L
Zinco total (Zn)	5,0 mg/L

Fonte: RESOLUÇÃO CONAMA 430 (2011)

A Arsenose é uma doença que resulta de exposição do As por queima de carvão enriquecido em As. Na província de Guizhou, de 1976 a 2003 morreram 265 pacientes por causa desta doença (Yang and Zheng 2006).

O Cromo é outro elemento cujo estado de oxidação também é importante no que diz respeito a mobilidade e toxicidade. O Cr^{3+} é um nutriente essencial enquanto o Cr^{6+} é altamente tóxico, porém o mais tóxico tem maior mobilidade e solubilidade (Lottermoser 2010). O excesso de Cr pode causar anemia e cancro de estômago, porém há poucas evidências de problemas ambientais e de saúde provocados pelo Cr que estejam ligados ao uso de carvão e seus produtos (Swaine 1990; Sia and Abdullah 2011). Contudo, há um relato de problemas de câncer de pulmão associado ao Cr e outros elementos traço em carvões de baixo grau na China (Ren et al. 2004).

O selênio como já nos referimos anteriormente é essencial, mas também pode ser prejudicial. Doença relacionada com carvões com alto teor de Se já foi reportada na China (Finkelman 1994; Finkelman and Tian 2017). A selenose, doença caracterizada pela perda cabelo e de unhas, que no período de 1923 a 1987, afetou 477 pessoas da Província de Hubei na China, a qual foi associada a diferentes tipos de utilização de carvão da região que contém alto teor de Se $\approx 329.0 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Finkelman and Tian 2017).

O mercúrio é um elemento com alta toxicidade para os humanos. O Hg pode se ligar tanto organicamente, quanto inorganicamente, contudo tanto um como outro apresenta inúmeras consequências aos humanos, desde uma simples perda de sensibilidade nos pés e mãos até à perda parcial ou total da visão e da audição (Rocha 2009). Para além de ser um elemento cancerígeno, ataca preferencialmente o sistema nervoso central, podendo atacar o renal e o pulmonar (Rocha 2009). Apesar de não existir evidências claras sobre casos de problemas de saúde causados por Hg diretamente relacionados com a utilização do carvão (Finkelman et al. 1999; Finkelman and Tian 2017) reportaram problemas de saúde relacionados com a utilização doméstica de carvão enriquecido em Hg na província de Guizhou na China, onde muitos idosos apresentavam problemas como deficiência visual.

O cádmio é um elemento conhecido como tóxico para os humanos cujas vias de entrada no organismo são as vias inalatória e digestiva. O Cádmio afeta principalmente o córtex renal levando à falência renal (Rocha 2009). Contudo, ainda não foram reportadas doenças causadas por Cd associados com a exploração e/ou utilização do carvão (Swaine 1990; Sia and Abdullah 2011).

O chumbo é um elemento também cujos efeitos negativos são amplamente conhecidos, que pode ser tanto agudos quanto crônicos, afeta principalmente o sistema nervoso central e pode afetar todo organismo causando várias síndromes como encéfalo-poli neurítica, síndrome asténica, síndrome hematológica, síndrome renal, síndrome do trato gastrointestinal, síndrome cardiovascular e síndrome hepática (Rocha 2009). Entretanto, não existem relatos de doenças causadas por Pb que esteja relacionada com a exploração e/ou utilização do carvão (Swaine 1990; Sia and Abdullah 2011). Para outros elementos traço potencialmente tóxicos citados neste trabalho também não foram encontrados relatos ou evidências de doenças que estejam diretamente relacionadas com a exploração e/ou utilização do carvão enriquecido nestes elementos.

3 ESTADO DA ARTE

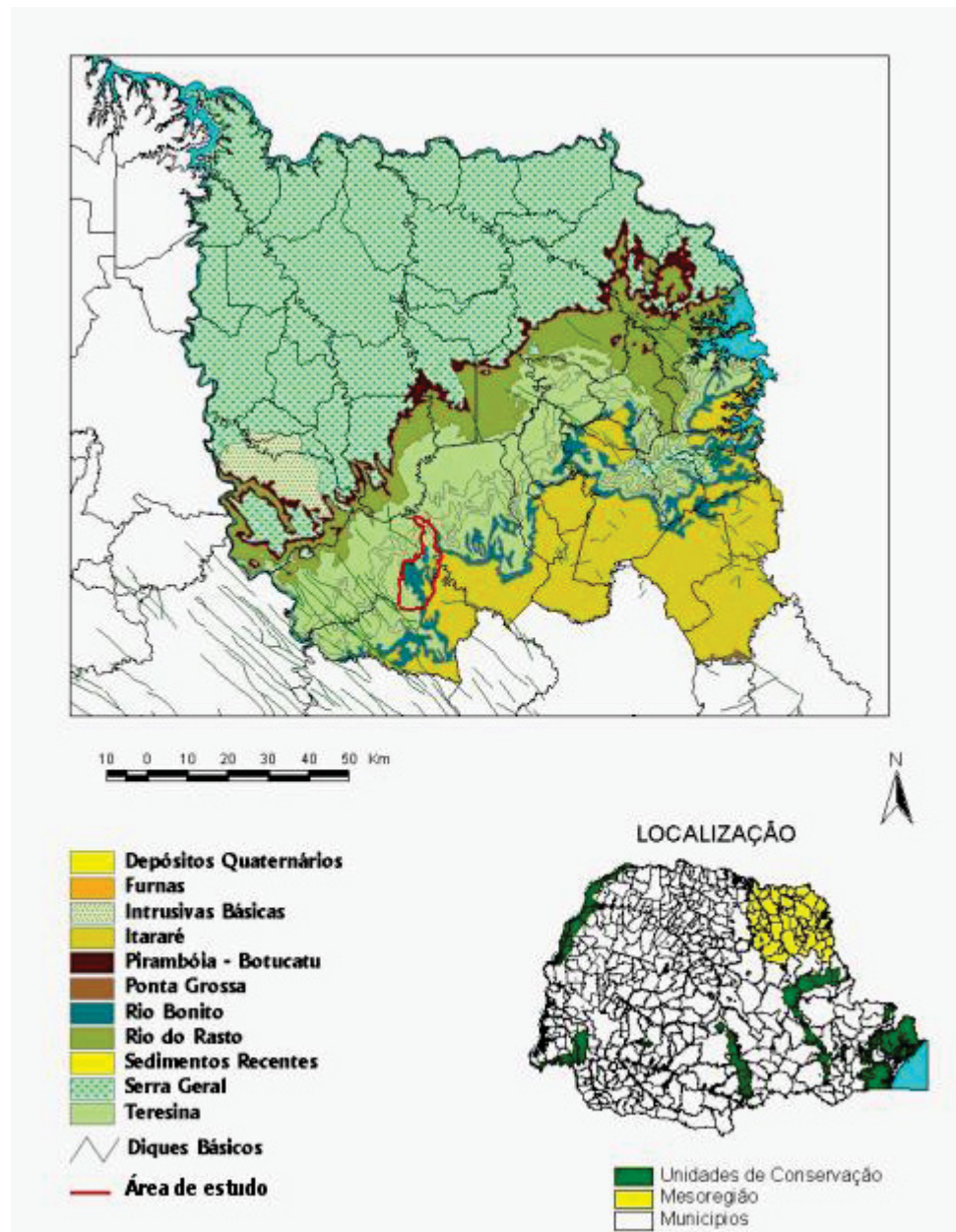
Nesta secção far-se-á a caracterização da área de estudo sobre os temas da geologia regional e local, geomorfologia, hidrogeologia e clima, caracterização da mina (com enfoque nos rejeitos e nas drenagens ácidas da mina), bem como aspetos relacionados com a petrologia e geoquímica orgânica.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1.1 Localização e geologia da região de estudo

O Município de Figueira localiza-se no nordeste do estado do Paraná, na mesorregião geográfica do Norte Pioneiro Paranaense e na microrregião de Ibaiti. É limitado pelos municípios de Sapopema, Curiúva e Ibaiti. Segundo Mineropar (2006) a mesorregião do Norte Pioneiro Paranaense (figura 6) abrange uma grande variedade de rochas do substrato geológico, representado por uma porção sedimentar da Bacia do Paraná cuja sequência deposicional que vai do Grupo Itararé (Formação Rio do Sul, Formação Mafra e Formação Campo do Tenente); seguido do Grupo (Formação Palermo, Formação Rio Bonito), e o Grupo Passa Dois (Formação Irati, Formação Serra Alta, Formação Teresina, Formação Rio do Rasto). Ocorrem intrusões horizontalizadas (“sills”) de rochas ígneas básicas na porção intermediária da Formação Teresina. Afloram também nesta mesorregião camadas sedimentares do Grupo Passa Dois (Formações Teresina e Rio do Rasto) bem como camadas não discriminadas das Formações Pirambóia e Botucatu recobertos por rochas básicas e ácidas dos derrames da Formação Serra Geral (Mineropar 2006).

FIGURA 6 – GEOLOGIA DA MESOREGIÃO DO NORTE PIONEIRO PARANAENSE



FONTE: Adaptado Mineropar (2006)

3.1.2 Geologia local

Na região de Figueira (Figura 7), afloram sedimentos depositados entre o Carbonífero superior (Subgrupo Itararé) e o Permiano superior (Formação Serra Alta). O estrato sedimentar do subgrupo Itararé no estado do Paraná é subdividida entre as formações Campo do Tenente (basal), Mafra e Rio do Sul (topo) (Campaner 2005) dentre estas somente a Formação Rio do Sul aflora na região de estudo

(Figura 7). Esta formação é representados na região por diamictitos com matriz siltítica-arenosa com quantidades variadas de seixos e blocos de diversas origens e composições, assim como fragmentos líticos graníticos, gnaisses e quartzitos que apresentam-se normalmente polidos, facetados, com alto grau de arredondamento e de esfericidades (Campaner 2005). Estes sedimentos são recobertos pela formação Rio Bonito (subgrupo Guatá)(Gama Jr et al. 1982) sedimentos de origem de planícies deltaica, com extensas áreas alagadiças recobertas por vegetação e protegidas, possivelmente, por barreiras arenosas (Ricardi-Branco and Ricardi 2003), que compreende uma seção arenosa basal (membro triunfo); uma intermédia essencialmente argilosa (membro Paraguaçu), e uma superior, areno-argilosa (membro Siderópolis) (Fernandes 1999).

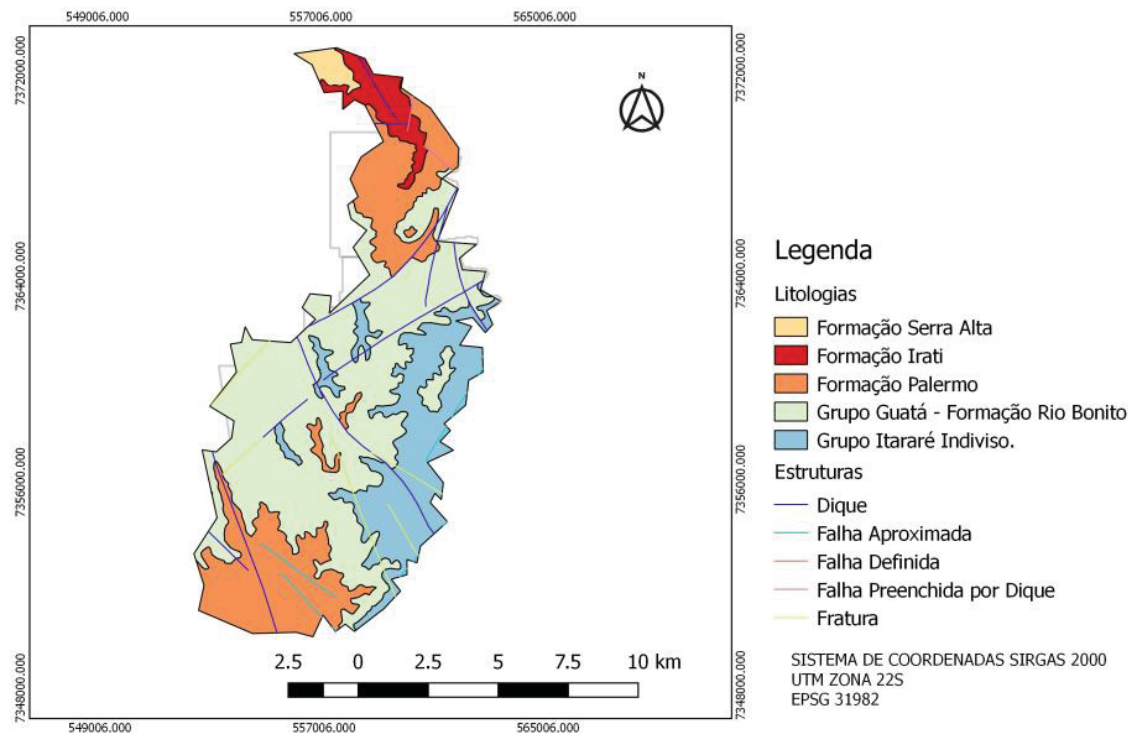
O Membro Triunfo representa o 1º Ciclo progradacional da Formação Rio Bonito, composto de vários ciclos fluviais cujas litologias predominantes são arenitos de granulometria média a fina (essencialmente quartzosos) de coloração cinza esbranquiçados (Fernandes 1999), onde localmente são grosseiros (essencialmente quartzo-feldspáticos a arcoseanos) (Fernandes 1999; Campaner 2005). Ocorrem subordinadamente camadas de siltitos, argilitos, folhelhos carbonosos, conglomerados e leitos de carvão (Fernandes 1999), este último com grande regularidade, até 03 níveis, com espessuras variando de 0.4 a 0.5 metros de carvão, podendo alcançar espessuras maiores (entre 1 e 2 metros) sobretudo nos estados do Paraná e São Paulo (Fernandes 1999). Este membro assenta-se concordantemente sobre a Formação Rio do Sul ou diretamente sobre as rochas do embasamento (Fernandes 1999).

Sobre a formação Rio Bonito, foram depositados os sedimentos da Formação Palermo, que ocorrem sempre como capa na zona de distribuição dos horizontes de carvão da formação Rio Bonito (Maack 2001) que são intersectados localmente por diques e peitoris de diabásio da idade Jurássico-Cretáceo (Levandowski and Kalkreuth 2009).

Na área estudada foram identificados sedimentos pertencentes as formações Irati e Serra Alta, onde a primeira ocorre estratigraficamente acima da Formação Palermo e, é composta por folhelhos e argilitos com coloração cinza escuro, folhelhos pirobetuminosos, intercalados com camadas calcárias (Campaner 2005) e a segunda, localiza-se estratigraficamente acima da Formação Irati,

composta por argilitos, folhelhos e siltitos intercalados com lentes e concreções de calcários (Campaner 2005).

FIGURA - 7 MAPA GEOLÓGICO DE FIGUEIRA

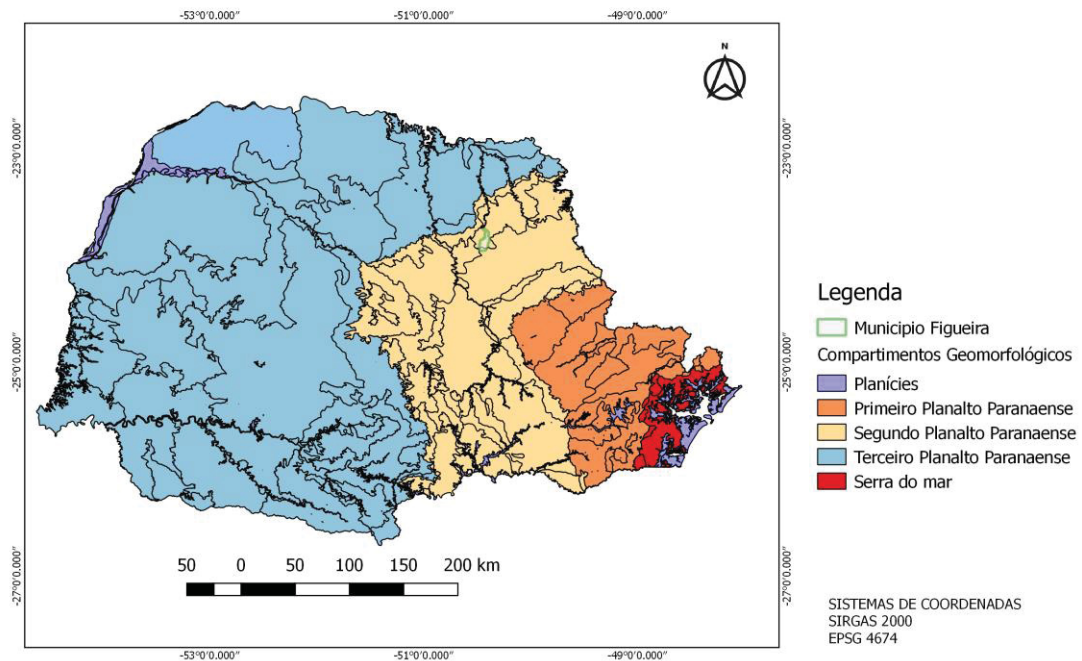


3.1.3 Geomorfologia e solos

A geomorfologia do Estado do Paraná é caracterizada por um relevo de planaltos sucessivos, de leste para oeste, exibindo quatro compartimentos: Planície Litorânea, Primeiro, Segundo e Terceiro Planaltos, conforme representado na figura 8 (Licht 2001 apud Maack, 1968). A região de Figueira situa-se no Segundo Planalto ou Planalto de Ponta Grossa (Figura 8), um planalto modelado em estruturas monoclinais e sub-horizontais de leste a oeste que apresenta um predomínio de cotas entre 600 e 800 metros. A leste, alcança altitudes de 1100 a 1200 metros, inclinando-se suavemente para o oeste onde as altitudes variam entre 350 e 1200m. Segundo (Shuqair 2002) o perfil dos solos é pouco profundo e de baixa fertilidade, com predomínio dos litossolos, cambissolos, podzols e latossolos, desenvolvidos na sua grande maioria às expensas de rochas sedimentares. Na área de estudo em alusão o relevo apresenta um declive de 5 % com cujas cotas variam

entre 520 e 600m entre a entrada principal da mina de carvão e o Rio das Pedras (Shuqair 2002).

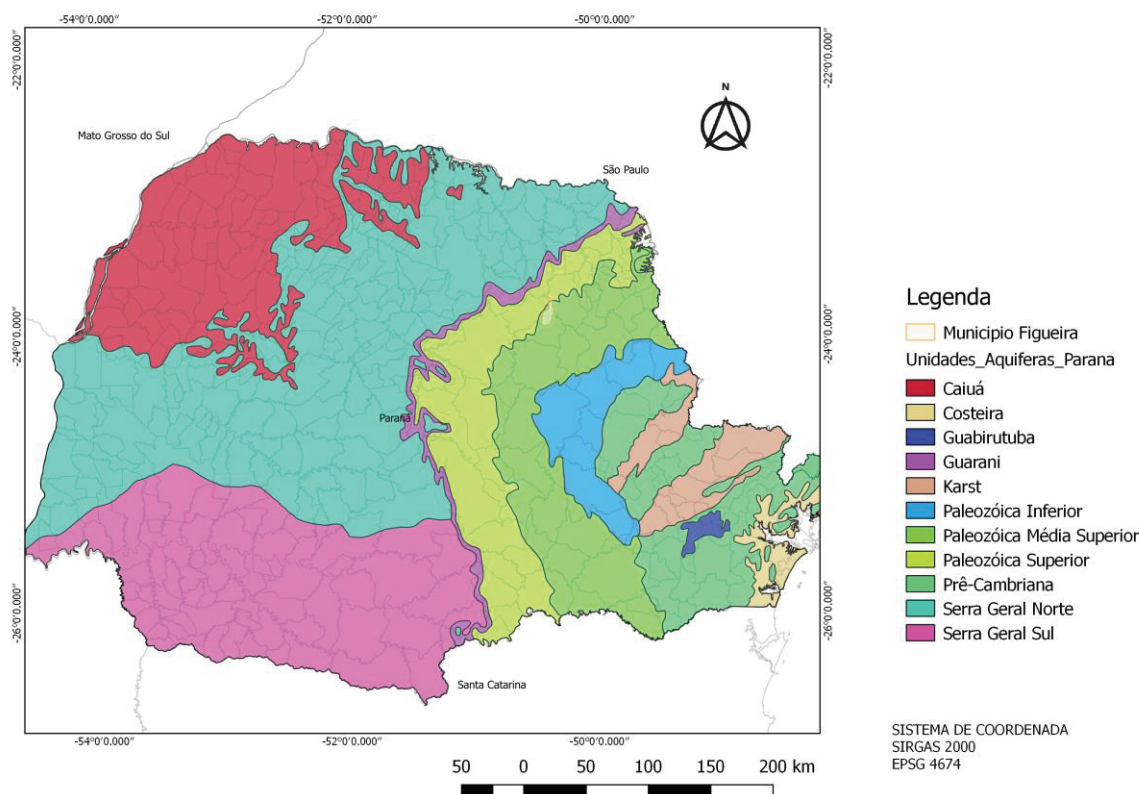
FIGURA 8 – MAPA GEOMORFOLÓGICO DO ESTADO DO PARANÁ



3.1.4 Hidrogeologia

A geologia do Estado do Paraná é caracterizada pela presença de rochas do embasamento cristalino e rochas sedimentares depositadas sobre a Bacia do Paraná, bacias terciárias, zonas restritas de depósitos sedimentares litorâneos e de aluvionares próximos aos vales de grandes rios que constituem grandes unidades aquíferas no estado (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ). Assim, Rosa Filho et al (2011) descreveram onze unidades aquíferas em todo o Estado, que são, unidade aquífera Costeira, Aluvionar, Cristalino, Cárstico, Serra Geral, Caiuá, Guarani, Guabirotuba, Paleozoico Superior, Paleozoico Médio-Superior e Paleozoico Inferior (figura 9).

FIGURA 9 – UNIDADES AQUÍFERAS DO ESTADO DO PARANÁ



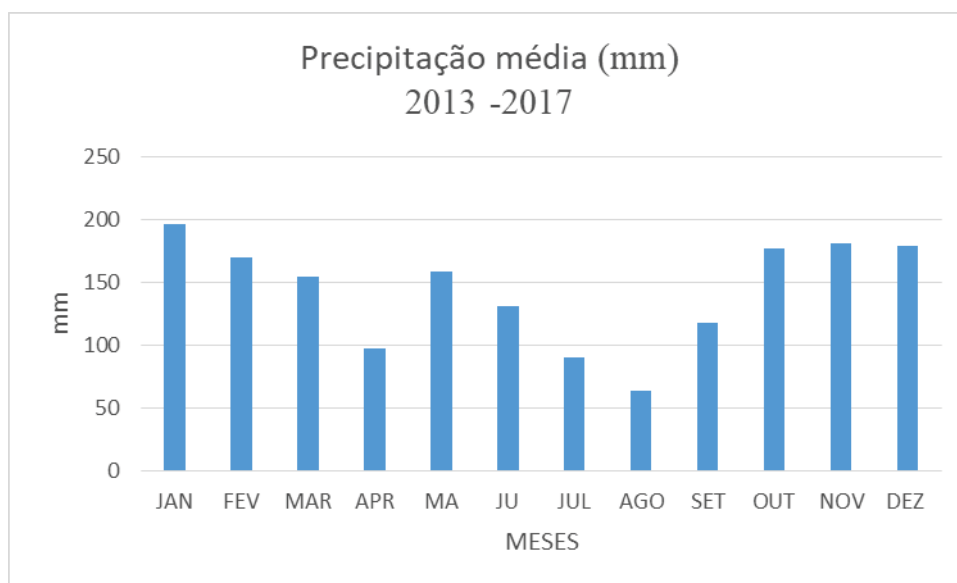
Na região de estudo há ocorrência da unidade aquífera Paleozóica Média-Superior que compreende os aquíferos Itararé e Rio Bonito. Esta unidade aquífera situa-se no 2º Planalto Paranaense e ocupa uma área aproximada de 19533.30 km², com índice pluviométrico variando de 1300 a 1400 mm/ano (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ 2010). O aquífero Rio Bonito que é representado principalmente por arenitos de granulação fina a média, às vezes conglomeráticos, que ocorrem intercalados com folhelhos, siltitos, argilitos e leitos de carvão. Este aquífero apresenta o maior potencial da área, cuja vazão média dos poços é cerca de 17.5 m³/h. É alimentado através da infiltração direta das águas de chuvas e também pela contribuição do aquífero inferior através da filtração vertical e a característica do rio é efluente, pois ele recebe a contribuição do aquífero (Shuqair 2002).

As águas subterrâneas da unidade aquífera Paleozóica Média-Superior são em geral classificadas como bicabornatadas cálcicas cujo conteúdo médio de sólidos totais dissolvidos é ≈ 120 mg/L (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ).

3.1.5 Clima

Segundo a classificação climática de Koppen o clima do Estado do Paraná pode ser subdividido em 2 subtipos climáticos, Clima Subtropical (Cfa), clima temperado (Cfb) (Nitsche et al. 2019). Na Região de Figueira predomina o clima Cfa-subtropical úmido mesotérmico, caracterizado por verões quentes, baixa frequência de geadas severas e uma tendência de concentração de chuvas no período de verão cuja precipitação média anual é em torno de 1500 mm e temperatura média de 22° (EMBRAPA 2012; Nitsche et al. 2019). Os dados disponíveis do posto pluviométrico localizado na Usina Termelétrica de Figueira para o período em análise (2013 - 2017) apresenta média pluviométrica anual de 1719 mm, conforme a figura 10.

FIGURA 10 – PRECIPITAÇÃO AO LONGO DO 2013 – 2017



3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MINA DE CARVÃO DE FIGUEIRA

A Carbonífera Cambuí, proprietária da concessão de exploração do depósito de carvão de Figueira, opera uma mina subterrânea cujo desmonte é feito com explosivos, com método câmara e pilares mecanizado e uma usina de beneficiamento (lavador) de carvão. A mina em operação designada mina 08, está dentro de seu parque industrial denominado Amando Simões, onde estão localizadas suas instalações de beneficiamento de carvão mineral, como também

toda sua infraestrutura de apoio (Aneel 2011). O carvão produzido neste parque industrial é majoritariamente usado na produção de eletricidade na usina termoeletrica de Figueira.

A usina termoeletrica de Figueira entrou funcionamento em 1963, com a instalação de duas caldeiras e dois grupos geradores. Posteriormente foi instalado uma terceira caldeira e em 1969 esta usina passou a pertencer a Companhia Paranaense de Energia (COPEL 2018). Desde 1997 operação e a manutenção da usina foram terceirizadas e estão a cargo da Companhia Carbonífera do Cambuí, que também era responsável pelo fornecimento do carvão consumido na planta da usina (COPEL 2018).

3.2.1 Caracterização dos rejeitos de carvão de Figueira

Existem dois tipos de resíduos resultantes do processo de extração e beneficiamento do carvão na Mina de carvão de Figueira, o material estéril e os rejeitos piritosos respectivamente. O material estéril é usado para preencher as galerias abertas no processo de extração do minério, enquanto o rejeito piritoso é depositado em pátios de rejeitos enumerados de 1 a 4. O rejeito piritoso é essencialmente composto por silito, pirita mais algum fragmento de rocha.

O dois primeiros pátios de rejeitos piritosos são mais antigos e estes não foram previamente tratados e, por isso, apresentam uma característica ácida nos seus efluentes (Shuqair 2002; Manharage and Rosa Filho 2020) embora o segundo pátio já esteja encerrado por não apresentar vazão. Nos outros dois pátios (3 e 4, figura 11), os rejeitos de carvão são tratados e, este tratamento se inicia com processo de compactação dos mesmos para reduzir o acesso ao oxigênio e diminuir a taxa de oxidação e, termina com a adição de resíduo carbonático proveniente da fábrica de papel que se localiza em Telêmaco Borba, que fica a aproximadamente 70 km do Município de Figueira. O pátio 3 também já se encontra encerrado, mas ainda tem vazão. Cada pátio tem dois drenos onde a água é coletada e analisada periodicamente.

FIGURA 11 – PÁTIO DE REJEITO DA MINA DE CARVÃO DE FIGUEIRA.



Um outro tipo de rejeito é o gerado pela usina termoeletrica de Figueira e corresponde as cinzas de carvão. Estas cinzas são depositadas em um pátio de rejeitos também situado no entorno da mina (figura 12) dentro da área de concessão de Mineradora Cambuí.

FIGURA 12 – PÁTIO DE CINZAS



3.2.2 Geoquímica das drenagens ácidas de Figueira

Estudos sobre drenagens ácidas no carvão de Figueira revelam características ácidas marcantes com valores de pH=3.2, elevada condutividade eléctrica 4850 μ S/cm, alta concentração de sulfato 2969mg/L, potencial oxi-redutor de 625 mV e altas concentrações de Al, As, Fe, K, Mg, Mn, Na, e Zn (Campaner and Luiz-Silva 2009; Campaner et al. 2014). Shuqair (2002) encontrou baixos valores de pH (3,5 – 4,7) e condutividades (1200 – 5400 μ S/cm) que indicam clara contaminação do aquífero freático pela DAM. Flues et al (2008) mostrou haver influência na qualidade do solo sobre os quais foram depositados os rejeitos da central termoelétrica de Figueira (pátio de cinzas), pois estes apresentavam pH entre 3.4 e 5.9 e alterações nas concentrações de As (o mais crítico), Cd, Mo, Pb e Zn. Galhardi and Bonotto (2016) constataram por meio de distribuição de dados espaciais que os efluentes ácidos favoreciam a lixiviação de elementos traço que são transportados da pilha de rejeitos para os corpos de água superficiais e subterrâneas, modificando sua qualidade, o que foi evidenciado pela diferença dos valores de pH registados nos poços à montante (6.04) e, à jusante (2.94) no período de estiagem, bem como no período chuvoso (6.63 para 3.25). Estas evidências mostram a interferência da deposição dos rejeitos, sobretudo os não tratados sobre a qualidade da água do freático.

3.3 PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DOS CARVÕES DE SUL BRASILEIROS

Os dados petrográficos e geoquímicos dos carvões sul Brasileiros já foram publicados por vários autores como por exemplo (Kalkreuth et al. 2006, 2010), (Cutruneo et al. 2014), (Depoi et al. 2008), (Levandowski and Kalkreuth 2009), (Janaina et al. 2014), (Simão and Kalkreuth 2015), (Oliveira et al. 2011), (Corrêa da Silva 1990), (Corrêa da Silva et al. 1984), portanto estas informações são úteis para entender e interpretar melhor os nossos resultados sobre as associações dos elementos menores e traço.

3.3.1 Estudos petrográficos do carvão do Figueira, Estado do Paraná

A composição petrográfica descrita por Levandowski e Kalkreuth (2009) aponta para predominância de macerais do grupo vitrinita (51,6 a 70,9%), cuja colodetrinita é o maceral mais predominante, seguidos do grupo da inertinita (22,4 a 38,6 %), cuja inertodetrinita é mais predominante, seguidos de semifusinita e fusinite, com pequenas ocorrências de macrinita e micrinita. Os macerais do grupo Liptinita são pouco abundantes (6,4 a 12,4%) cujos macerais predominantes são esporinita, cutinita e lipododinitrita. A matéria mineral é composta predominantemente por argilominerais, seguidos da pirita, quartzo com pouca presença de carbonatos. O poder médio refletor da vitrinita (R_r) nos carvões de Figueira, variam de 0,61 a 0,73% R_r , (Levandowski and Kalkreuth 2009).

3.3.1.1 Enxofre total

A porcentagem de enxofre no carvão de Figueira é relativamente alta podendo chegar a 12.7% em peso mas com o beneficiamento esta porcentagem cai para 3.7 a 5.5% em peso (Levandowski and Kalkreuth 2009). Comparativamente aos outros carvões sul Brasileiros como Charqueadas (RS) Candiota (RS) São Jerônimo (RS) Capivari de Baixo (SC) o teor de enxofre no carvão de Figueira é consideravelmente elevado (Depoi et al. 2008).

3.3.1.2 Matéria mineral

A matéria mineral no carvão de Figueira tal como nos restantes carvões Brasileiros é alta com cerca de cerca de 13.4 à 38.4%, com rendimento de cinzas entre 21.4 à 69.1% em peso a base seca (Levandowski e Kalkreuth 2009).

A matéria mineral do carvão da Figueira é dominada principalmente por argilominerais do tipo caulinita, quartzo, feldspato (provavelmente plagioclásio rico em Na) e pirita (Levandowski e Kalkreuth 2009; Cutruneo et al. 2014). Os argilominerais de camada mista do tipo illita/esmectita são mais abundantes e estão presentes nas mesmas proporções que o quartzo segundo Cutruneo et al. (2014). Sulfatos de ferro, provavelmente resultantes da oxidação da pirita, como o caso de

jarosita e melanterite estão presentes. Dos carbonatos, a calcita encontra-se em pequenas proporções (Levandowski e Kalkreuth 2009; Cutruneo et al. 2014). O rutilo também está presente em pequenas proporções (Levandowski e Kalkreuth 2009; Cutruneo et al. 2014). Uma quantidade vestigial de esfalerita também está presente, mas não é um componente significativo segundo Cutruneo et al (2014).

3.3.1.3 Elementos minoritários e traço

No que diz respeito aos elementos traço, os carvões de Figueira são enriquecidos em As, Pb e Zn, teores sempre superiores a 100mg.kg⁻¹ (Depoi et al. 2008; Levandowski e Kalkreuth 2009). Outros elementos menores têm concentrações menores que estes elementos, mas quando comparados com os outros carvões brasileiros bem como a média dos carvões mundiais, o carvão de Figueira é bastante enriquecido em elementos minoritários e traço, como se pode constatar na tabela 11.

TABELA 11 – COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO

Elementos traço	Média carvão Figueira ¹ (mg.kg ⁻¹)	Carvão Figueira ² (mg.kg ⁻¹)	Média Carvões Brasileiros ³ (mg.kg ⁻¹)	Média carvões Mundiais ⁴ (mg.kg ⁻¹)
As	502	166	24.4	8.3
B	144	34.9	49.0	52
Be	3	0.76	2.2	1.6
Cd	6	1.83	0.5	0.22
Co	7	3.82	6.0	5.1
Cr	76	30.6	15.0	16
Cu	23	11.2	16.0	16
Li	26	10.9	16.0	12
Mn	192	45.9	43.0	86
Mo	35	42.9	3.3	2.2
Ni	34	21.2	14.0	13
Pb	125	475	11.0	7.8
Sb	6	1.27	1.2	0.92
Sn	103	ND	ND	1.1
Tl	8	3.18	ND	0.63
U	61	71.6	ND	2.4
V	61	33	22.0	25
Zn	121	204	53.0	23

1- Média das concentrações obtido para carvões do topo e da base, carvão ROM e carvões beneficiados. Fonte: (Levandowski and Kalkreuth 2009);.

2- Depoi et al (2008)

3- Silva et al (2009)

4- Ketris and Yudovich (2009)

ND – Não determinado

Estudos revelam também um enriquecimento em elementos radioativos como U e Th provavelmente associado a mineralização de Urânio na região de Figueira (Saad 1974). Comparativamente aos outros carvões Sul Brasileiros e a média mundial, os carvões de Figueira apresentam um enriquecimento em U ≈ 30 vezes superior. Concentrações de U superiores aos dos carvões de Figueira somente foram relatadas em carvões Turcos, que chegam a $\approx 140 \text{ mg.kg}^{-1}$ em algumas regiões (Palmer et al. 2004).

3.3.1.4 Caracterização das cinzas de carvão de Figueira

Tal como nos carvões, as cinzas de carvão de Figueira são caracterizadas por apresentar altas concentrações de elementos minoritários e traço, quando comparados com média de cinzas dos carvões mundiais (tabela 12).

As concentrações relativamente altas, em especial de As, Zn, Mn e Pb em cinzas volantes na usina de Figueira foram apontadas como causa de contaminação dos solos por Flues et al (2008), pelo fato da usina ter operado sem filtros por um período aproximado de 35 anos, o que foi deduzido com base na análise destes elementos nos solos do entorno da usina.

Chama-nos atenção também, a concentração do U nas cinzas de carvão, comparativamente a média global, embora não seja o nosso objetivo analisar a concentração deste elemento. Contudo, cinzas de carvão com altos de teores de U ($100\text{--}500 \text{ mg.kg}^{-1}$) são classificadas como minérios de urânio de grau intermediário (Smith 1976).

Segundo a proposta de Smith (1976) um Gerador combinado de Carvão-Urânio, pode gerar eletricidade ou gás a partir do carvão e processar as cinzas para produzir urânio, pode disponibilizar mais energia nuclear do que o que consome como energia fóssil, isto reduziria consideravelmente o impacto ambiental e eliminaria a escassez de minérios de urânio.

TABELA 12 - COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CINZAS DE CARVÃO DE FIGUEIRA COM OUTROS CARVÕES

Elemento	Cinzas volantes de carvão de Figueira ¹ (mg.kg ⁻¹)	Média global de cinzas de carvões ² (mg.kg ⁻¹)
As	1820	47
B	123	335
Be	6.67	9.4
Cd	16.4	1.2
Co	18.1	32
Cr	111	100
Cu	52.6	92
Li	107	66
Mn	305	490
Mo	385	14
Ni	51.7	76
Pb	3477	47
Sb	7.38	6.3
U	609	16
V	231	155
Zn	2224	140

1 - Depoi et al (2008)

2 - Ketris and Yudovich (2009)

3.3.2 Modos de ocorrência de elementos traço nos carvões sul Brasileiros

Embora muitos estudos já tenham sido feitos em volta dos carvões sul Brasileiros e de Figueira em particular, ainda são poucos os que abordam a questão dos modos de ocorrência dos elementos traço no carvão e sobretudo e a avaliação destes na mobilidade da DAM. Dos estudos sobre as associações dos traço com matéria orgânica ou mineral, destacamos estudo de Levandowski and Kalkreuth (2009) que com base em informações ou análises de beneficiamento do carvão propuseram que As, Cd, Cr e Ni, estivessem inorganicamente associados, especificamente vinculados a pirita ou a outros sulfetos, enquanto o Mo foi proposto como organicamente associado. Levandowski and Kalkreuth (2009) também sugeriram que Zn e Pb estavam inorganicamente associados e que o Zn apresentava uma correlação muito forte com Cd, tendo assim sugerido a associação do Cd à presença da esfalerita, que é uma importante fonte de Cd no carvão.

Cutruneo et al. (2014) também fez estudos sobre associações de elementos traço no carvão de Figueira e sugeriu que o Cr também apresentava outras formas de ocorrências tanto orgânica quanto inorgânica (siderita, ilita, clorita e crocoita), e o

arsênio além de sua associação com pirita e marcassita, uma pequena proporção foi associada organicamente. Cutruneo et al (2014) também observou a presença da milerita, monossulfeto de níquel e sugeriu também uma associação orgânica do Ni. O Antimônio foi encontrado na pirita e em sulfetos e sulfatos acessórios menores (por exemplo, marcassita, jarosita e natrojarosita) (Cutruneo et al. 2014). O Ti foi mais associado à argilominerais do tipo illita e de camada mista illita/esmectita, mas também à presença de partículas discretas de rutilo e anatase (Cutruneo et al. 2014). Alguns elementos traço como Mn, Pb e Cd, estavam contidos na estrutura mineral da anquerita e para os elementos os V e Zr não era clara a associação, orgânica / inorgânica no carvão de Figueira (Cutruneo et al. 2014).

Corrêa da Silva et al. (1984) reportou a ocorrência de elementos traço como V, B, Ga, Cu, Co, Ni e Cr no carvão da bacia carbonífera de Santa Rita, Rio Grande do Sul, onde sugeriu que o B, V e Cr estavam associados à matéria orgânica, enquanto que o Co, Ni e Ga estavam inorganicamente associados no carvão e por último, o Co estava associado tanto inorganicamente quanto organicamente no carvão.

Azambuja (1977) em estudos sobre o carvão Leão, propôs que Cu, Co, Ni, Cr e V encontravam-se totalmente associados à fração orgânica do carvão enquanto Pb e Zn também se encontravam predominantemente associados à fração orgânica, embora parte destes devia estar inorganicamente associada e, o manganês estava maioritariamente associado a fração inorgânica.

Pires e Texeira (1991) em estudos sobre o carvão Leão sugeriram que As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb e Zn estavam maioritariamente associados a fração inorgânica, especificamente aos sulfetos, embora uma porção significativa destes estivesse também associados à matéria orgânica. Enquanto os elementos Co, Ni, Mn e V estavam preferencialmente associados à fração inorgânica, mas não em sulfetos, porém não descartaram também a existências de pequenas proporções associadas à matéria orgânica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A realização deste trabalho consistiu em duas etapas, nomeadamente o trabalho de campo e os trabalhos de laboratório.

4.1 TRABALHO DE CAMPO

O trabalho de campo foi realizado de mês julho de 2019 período de ano em que o fluxo é relativamente baixo. Foram realizadas coletas de rejeitos nos pátios e na planta de beneficiamento (no lavador de carvão). A coleta foi guiada por princípios da norma (ABNT 2004). Usou-se como meios de coleta como cavadeira, pá, assim como uma escavadora no caso de pátios já encerrados para remover a camada superficial já existente e retirada do rejeito conforme mostram a figura 13.

FIGURA 13 – COLETA DE AMOSTRA COM UMA ESCAFADEIRA



Foi realizada a medição do nível estático nos poços de monitoramento existentes no entorno da mina (figura 14), assim como a coletas de água para posterior análise química. A coleta de água foi realizada com ajuda de um amostrador do tipo Bailer 429 que foi fornecido pela Mineradora Carbonífera Cambuí

(figura 14). Cada amostra coletada foi colocada num recipiente previamente lavado e descontaminado com HCl para evitar quaisquer tipos de contaminação.

FIGURA 14 – COLETA DE AMOSTRA EM POÇOS DE MONITORAMENTO



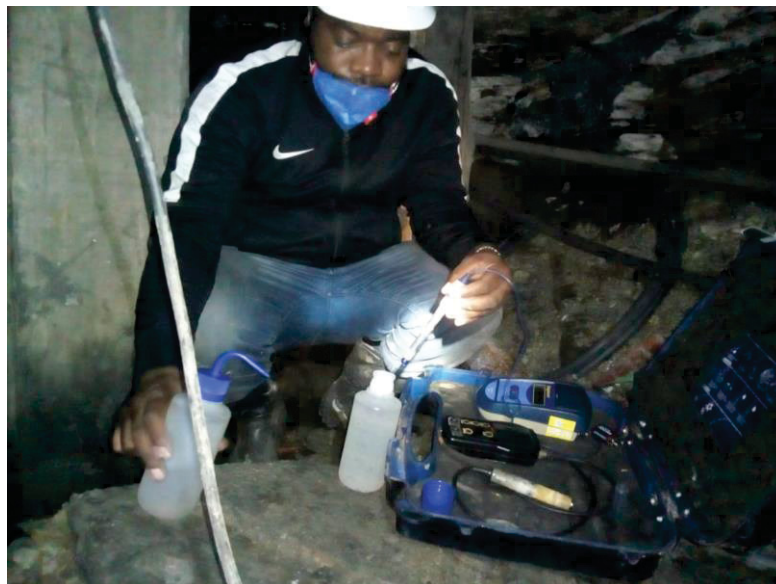
A coleta de águas também foi realizada nos drenos dos pátios de rejeitos (figura 15).

FIGURA 15 – COLETA DE AMOSTRA DE EFLUENTE DE PÁTIO DE REJEITO



Para cada amostra coletada foram analisados os parâmetros físico-químicos in situ como pH e condutividade (conforme mostra a figura 16) e, em seguida acidificadas com $\text{HNO}_{3(\text{conc.})}$ e levadas ao laboratório numa caixa térmica.

FIGURA 16 – MEDIÇÃO DE PARAMETROS IN SITU



Foram também coletadas amostras de cinzas no pátio de cinzas, com ajuda de uma cavadeira, pá e sacos plásticos (figura 17) seguindo os procedimentos de coleta estabelecidos pela norma (ABNT 2004).

FIGURA 17 – COLETA DE AMOSTRAS DE CINZAS



Todas as amostras de águas coletadas foram mantidas sob refrigeração a 4°C num frizer do laboratório da Mineradora Cambuí e depois foram transportadas em uma caixa de isopor com gelo até ao laboratório da Universidade Federal do Paraná. As amostras de rejeitos e de cinzas foram transportadas em sacos pretos amarrados com toda identificação do local da coleta.

4.2 TRABALHO DE LABORATÓRIO

O trabalho de laboratório envolveu as seguintes etapas: Realização de testes estáticos, preparação das colunas de lixiviação, análises químicas e análise mineralógicas.

4.2.1 Testes estáticos

Foram realizados testes estáticos para ter um diagnóstico inicial das amostras de rejeitos, sequencialmente o teste Fizz, pH da pasta, teste ABA, e teste NAP (figura 18).

Teste Fizz – consistiu em pesar 0,5g de amostra (em triplicata) e colocar num vidro de relógio, em seguida adicionou-se duas a três gotas de HCl (25% do concentrado) e observar o efeito desta reação.

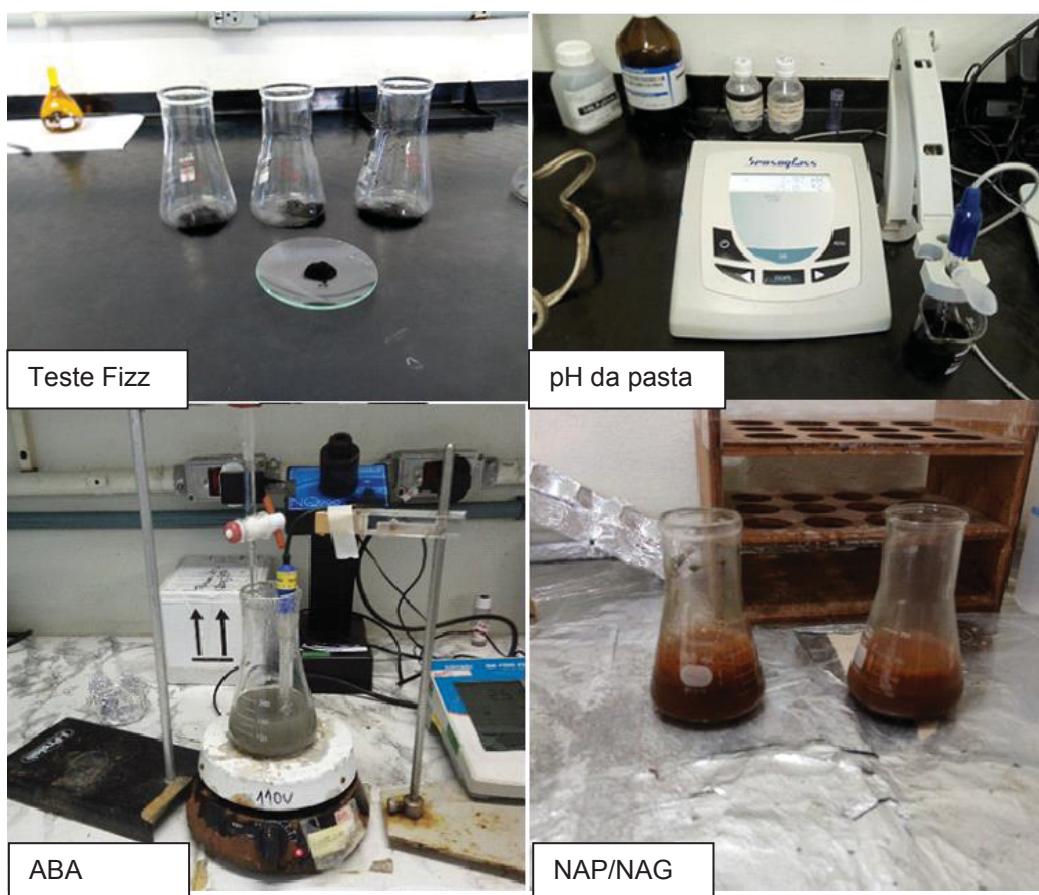
Teste de pH de pasta – consistiu em formar duas pastas (em triplicata) entre aproximadamente 9g da amostra e 10mL água deionizada e, a mesma quantidade de amostra com 10mL de CaCl_2 0.01 M. Após formadas as pastas, fez-se a medição do pH com um medidor de pH.

Teste ABA – consistiu em pesar aproximadamente 2.00g de amostra (em triplicata), introduzir num erlenmeyer de 250mL, em seguida, adicionar 20mL de HCl (resultante da classificação Fizz) e levar a uma chapa de aquecimento até quase à fervura. Mexeu-se periodicamente a mistura até que a reação se completou. Adicionou-se 105mL de água deionizada para perfazer um volume aproximado de 125mL e deixou-se ferver por 1 minuto. Após a fervura, cobriu-se a mistura e deixou-se repousar a temperatura ambiente. E por último, fez-se a titulação da

mistura com um padrão de NaOH a 0,1N e anotou-se o volume gasto para atingir o pH =7.

O teste NAP ou NAG foi realizado, pesando-se 5g de amostra (em duplicado) e introduziu-se num erlenmeyer de 250, em seguida adicionou-se 100 mL de solução de H₂O₂ 15% e colocou-se sob agitação durante 1 hora. Após o término da reação cobriu-se a mistura e deixou-se repousar no laboratório a temperatura ambiente, porque a reação é exotérmica. Em seguida, mediu-se o pH da mistura resultante e titulou-se com o padrão de NaOH a 0.1N, até atingir-se o pH=7 e anotou-se o volume gasto.

FIGURA 18 TESTES ESTÁTICOS

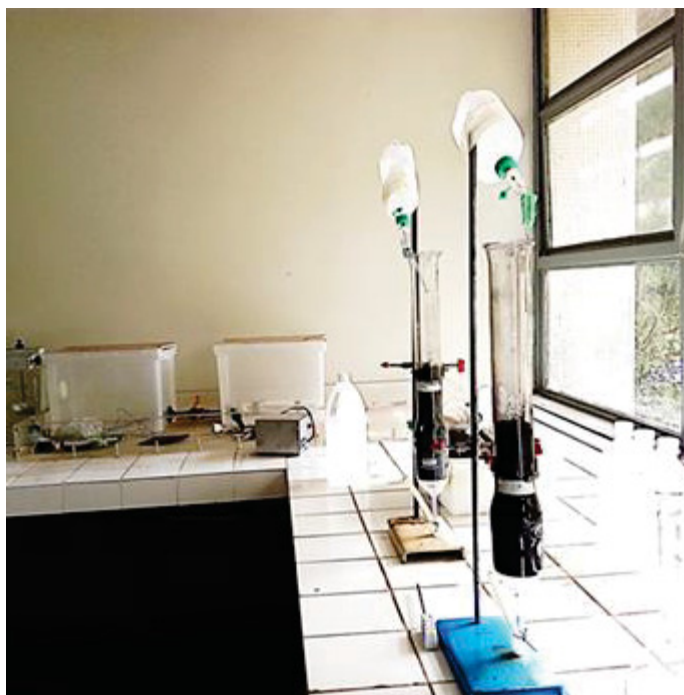


4.2.2 Construção da coluna de lixiviação

As colunas de lixiviação foram construídas para atender aos padrões de norma ASTM D5744 – 13 (2018) cuja a proporção entre o volume de água e a

quantidade de rejeito foi de 1:1, foram usados 500g de amostra de rejeito para 500mL de água (figura 19). A coleta do lixiviado foi realizada no sétimo dia de cada ciclo. As colunas de lixiviação permaneceram em ambiente controlado (temperatura e umidade) numa câmara térmica do Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto (LABEAM). O enchimento das colunas foi feito com rejeito grosseiro (granulometria <6,3mm) conforme recomenda a norma. Para cada ciclo semanal o lixiviado era coletado e analisado. Os parâmetros in situ como pH, condutividade elétrica, potencial de oxidação – redução eram medidos no mesmo dia ou pelo menos até o dia seguinte após a coleta do lixiviado. Enquanto para análise de metais, as amostras acidificadas com $\text{HNO}_{3(\text{conc.})}$ guardadas na geladeira.

FIGURA 19 – CÉLULAS DE UMIDADE



4.2.3 Análises químicas

4.2.3.1 Análises de rejeitos de lixiviados e águas de drenos

Foram realizadas análises químicas para determinar a concentração dos metais pelo método de ICP – OES no laboratório de Mineralogia do solo do Sector

de Ciências Agrárias, onde analisou-se os lixiviados de todas as semanas, as amostras de rejeitos e de cinzas, as amostras de águas de poços de monitoramento e águas de minas coletadas durante a fase de campo.

Dois tipos de digestão foram realizados no tratamento da amostra dada as características dos materiais, que são:

- Digestão de amostras de água e de lixiviados - esta digestão seguiu os procedimentos da norma técnica (U.S. EPA. 2007) que consistiu em transferir uma alíquota de 9mL da amostra homogeneizada bem agitada, adicionou-se 1mL de ácido nítrico concentrado e 0,2mL de ácido clorídrico concentrado em um tudo teflon. A rampa de aquecimento foi de 10 minutos, temperatura de 170° C e tempo de 10 minutos. Após a digestão fez-se a filtragem dos extratos para potes previamente pesados. Em seguida, pesou-se o pote com o extrato.
- Digestão de amostras de rejeitos de carvão e cinzas – nesta digestão, usou-se 10mL de água régia + 2mL de H₂O₂ 35% + 0,2mL de HF para 0.2g de amostra previamente pesados e introduzidos no tubo teflon. O peróxido foi o primeiro reagente a ser adicionado, devido a reação vigorosa registada com a amostra no teste NAP/NAG. Após a adição deste, esperou-se cerca de 1h de tempo para o término da reação, deduzido com o fim do borbulhamento. Em seguida foram adicionados os outros reagentes no tubo teflon e introduzidos no carrossel do forno de micro-ondas. Usou-se um programa padrão de digestão no forno de micro-ondas cuja rampa foi de 15 minutos, tempo de 25 minutos e a temperatura de 210° C.

4.2.3.2 Análise de sulfato

A análise de sulfato foi realizada de acordo com os princípios da norma (American Standard Method 1982) pelo método turbidimétrico, no LABEAM. Este método consistiu em precipitar o BaCl₂ em meio ácido, que forma uma suspensão sólida, cuja absorbância foi medida no espectrômetro UV-VIS. Para tal, foi preparada uma solução tampão a partir da dissolução de 30g de cloreto de magnésio hexa-

hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5g acetato de sódio (CH_3COONa), 1g de nitrato de potássio (KNO_3) e, 20mL de ácido acético (CH_3COOH) em um volume 500mL de água, num balão volumétrico de 1000mL e, posteriormente adicionado água para perfazer o volume.

A determinação da concentração dos íons sulfatos foi feita com base na leitura das absorvâncias da suspensão de BaSO_4 e comparação com a curva padrão. Esta curva padrão foi obtida através da leitura das absorvâncias dos padrões de sulfato previamente preparados, a partir da dissolução de 0.1479g de Na_2SO_4 e diluição em um balão de volumétrico de 1000mL, da qual foram realizadas outras diluições para obtenção de padrões de concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 mg/L de sulfato.

Assim, para cada amostra de lixiviado, mediu-se 100mL e introduziu-se em um erlenmeyer de 250mL, adicionou-se 20mL de solução tampão, adicionou-se uma colher de sal, BaCl_2 a solução e colocou-se sob agitação no agitador magnético por 1 minuto e depois fez-se a leitura da absorvância no espectrômetro UV-VIS.

4.2.3.3 Análise das formas de enxofre

A análise das formas de enxofre foi realizada conforme os procedimentos da norma (ASTM D2492 – 02 1970) no LABEAM e Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da UFPR (LPH). Esta análise consistiu na determinação de enxofre sulfático através da extração com ácido clorídrico diluído e determinação gravimétrica do enxofre no extrato. Enquanto, o enxofre pirítico foi calculado a partir da relação estequiométrica com o Ferro, determinado por espectrometria de adsorção atômica. Por último o enxofre orgânico foi determinado pela diferença do enxofre total com o enxofre sulfático e pirítico.

4.2.3.3.1 Determinação de enxofre sulfático

Para realizar a determinação de enxofre sulfático, pesou-se aproximadamente 2g de amostra (em triplicata) e transferiu-se para um Erlenmeyer de 250mL. Adicionou-se 50mL de HCl (2 + 3) em pequenos incrementos enquanto agitava-se para molhar completamente o carvão. Foram adicionadas algumas gotas de etanol ao carvão que facilitaram o processo de umedecimento. Colocou-se em

uma placa de aquecimento e deixou-se ferver por 30 minutos. Em seguida, filtrou-se o conteúdo em um Becker de 600mL, usando um papel de filtro (1). Guardou-se o papel de filtro com o resíduo extraído para determinação do enxofre pirítico.

Ao filtrado, adicionou-se 5mL de água de bromo, previamente preparada através da dissolução de 0,22g de brometo de potássio (KBr), em 6,5mL de água destilada e, adição 2,2mL da solução de HCl em um Becker de 50mL. Em seguida transferiu-se a solução e adicionou-se cuidadosamente 1,5mL de hipoclorito de sódio. Após adição da água de bromo, ferveu-se o extrato por 5 min para oxidar o ferro e expelir o excesso de brometo. Em seguida deixou-se repousar à temperatura ambiente.

Adicionou-se lentamente hidróxido de amônio aquoso para precipitar o ferro e, em seguida filtrou-se o extrato usando um papel de filtro (2) em um Becker de 600mL, lavando-se várias vezes o filtro com solução amoniacal quente. Ao filtrado adicionou-se três gotas do indicador alaranjado de metila e, cuidadosamente adicionou-se HCl até que a solução se tornou rosa, em seguida aqueceu-se em uma chapa de aquecimento até fervura (10 a 15 minutos) onde foi adicionado lentamente 10mL de solução BaCl₂. Cobriu-se a solução e deixou-se repousar durante a noite a temperatura ambiente.

No dia seguinte, filtrou-se a solução usando um papel de filtro (3), que depois foi colocado em cadinhos com pesos pré-determinados e queimados numa mufla a uma temperatura 800°C ± 25°C por 1 h. Os cadinhos foram resfriados em um dessecador e depois pesados.

Seguindo todos os procedimentos descritos e as mesmas quantidades, preparou-se um banco, assim como guardou-se um banco do papel de filtro (1) para análise de enxofre pirítico.

O cálculo do enxofre sulfático foi realizado com base na seguinte equação:

EQUAÇÃO 13 – CÁLCULO DE ENXOFRE SULFÁTICO

$$S_{\text{sulfático}} = \frac{[(S - C_S) - (B - C_B)] \times 13.735}{w}$$

Onde: S – Peso do cadinho com amostra; C_S – peso do cadinho seco; B – peso do cadinho com o branco; C_B – peso do cadinho seco; w – peso inicial da amostra.

4.2.3.3.2 A determinação do enxofre pirítico

Transferiu-se o papel de filtro (1) para um Erlenmeyer de 250mL, adicionou-se lentamente 50mL de HNO_3 (1 + 7) com agitação. Em seguida, ferveu-se suavemente por 30 minutos e deixou-se repousar durante a noite a temperatura ambiente. Filtrou-se o conteúdo através de um papel de filtro (4) em um Becker de 600mL. Lavou-se o resíduo seis vezes água, para que o volume total do filtrado ficasse entre 100 a 200mL.

Transferiu-se o filtrado para um balão volumétrico de 200mL e diluiu-se. Em seguida, transferiu-se uma alíquota de 10mL do filtrado diluído para um balão volumétrico de 100mL e, adicionou-se 10mL de solução de lantânio, previamente preparada a partir da dissolução de óxido de lantânio (La_2O_3) em HCl. Em seguida diluiu-se a alíquota com a solução de HCl (1 + 49). O mesmo procedimento foi realizado para a preparação do branco. Por último, fez-se a determinação do Fe por Espectrometria de Absorção Atômica.

O enxofre pirítico foi determinado com base na seguinte equação:

EQUAÇÃO 14 – CÁLCULO DE ENXOFRE PRÍTICO

$$S_{\text{Pirítico}} = \frac{[F \times A \times V \times C \times P(T - B)]}{w}$$

Onde: A = 20, adimensional, o fator de alíquota indicando a proporção de filtrado usado para preparar a solução de teste; V = 100mL, o volume da solução de teste; C = 10^{-6} g/ μg fator de conversão de microgramas para gramas; P = 100, adimensional, fator de conversão de fração de peso para; porcentagem em peso; T = Concentração do Fe no extrato; B = concentração do Fe no Branco; w – peso inicial da amostra

4.2.4 Análises mineralógicas

As análises mineralógicas foram realizadas no Laboratório de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná (LAMIR), onde se fez a análise qualitativa pelo método do pó total com vista a identificação das fases minerais presentes nos rejeitos. Foi também realizado um tratamento para análise de argilominerais, com objetivo de distinguir os grupos de minerais de argila com maior detalhe. O Equipamento usado para esta análise foi o Difrátômetro Empyrean da Malvern Panalytical, tubo de Cu. Para a realização desta análise fez-se o tratamento da amostra, que consistiu na britagem da amostra total entregue ao laboratório, quarteamento (30g) e pulverização acima de 325 mesh. Para a análise pelo método

pó total da amostra de rejeito, fez-se a leitura da amostra in natura na faixa de leitura de $3-70^\circ 2\theta$; *Step size* de $0,016^\circ$ e *time per step* = 10s. E para a análise de argilominerais, foi feita a concentração da fração argilosa, por meio de centrifugação, utilizando 10g da amostra total. Do material concentrado foram feitas 3 leituras: 1- amostra in natura (N); 2- amostra calcinada à 550°C (Mu); 3- amostra com aplicação de etileno glicol (EG). A faixa de leitura da amostra com tratamento para os minerais de argila foi de $3-30^\circ 2\theta$, como mesmo *step size* e *time-per-step* usados na amostra total. A interpretação dos resultados obtidos foi feita pelo *software High Score Plus*.

4.2.5 Análises estatísticas

A análise estatística foi baseada no coeficiente de correlação de Pearson (r) ou coeficiente de correlação, que mede o grau da correlação linear entre duas variáveis quantitativas. Estas correlações foram estabelecidas com base nas taxas de retirada de cada elemento e comparadas com os valores críticos de coeficiente de Person, para níveis de confiança de 95 e 99% para 10 graus de liberdade. Esta comparação permitiu validar estatisticamente as correlações. Contudo, foi usado o resultado da difração de raios-x como contraprova de modos de ocorrência de elementos cujas abundâncias dos minerais são possíveis de serem detectadas por esta técnica.

Também foi realizado uma análise estatística de dados de campo fornecidos pela Mineradora Cambuí para o período de 2013 a 2017. Os parâmetros fornecidos foram comparados com os obtidos nos testes de laboratório.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados estão na forma de dois artigos, dentre os quais um deles já foi publicado (ARTIGO 1 – ANEXO-1) e outro já foi submetido (ARTIGO 2 – ANEXO-2). A seguir apresentaremos os resumos dos artigos que fazemos referência.

5.1 RESUMO TRADUZIDO DO ARTIGO 1

A Comparison Between Predictive Tests Results and Natural Weathering in the Figueira Mine, in Southern Brazil

Muitos estudos sobre drenagem ácida de minas (DAM) usam métodos preditivos, como células de umidade (HC), para estudar esse problema, pois muitas vezes não é possível prever a geração de ácido a partir de testes de campo. No entanto, algumas comparações dos testes de HC com a realidade provaram ser irrealistas. Neste estudo, comparamos os resultados do teste HC com dados históricos da mina Figueira, no Estado do Paraná (sul do Brasil). Para realizar o trabalho, coletamos uma amostra nova de rejeitos de carvão da mina Figueira e comparamos as medições mensais de pH e condutividade elétrica (CE) e as concentrações de Fe, Al, Mn e Zn, durante um período de 5 anos (de 2013 a 2017), com os resultados dos testes preditivos realizados seguindo o protocolo B do padrão ASTM D5744-13 (2018). Os elementos foram analisados pelo ICP-OES. O pH e a CE do teste HC foram inferiores aos dados de campo. O teste de HC subestimou as concentrações de Fe e Mn, enquanto Al e Zn foram superestimados. Acreditamos que as superestimações foram devidas à capacidade de tamponamento de aluminossilicatos e capacidade de troca catiônica do solo.

Palavras chaves: Drenagem ácida de minas; AMD; Rejeitos de carvão; Modelos geoquímicos

Autores: Mateus João Mubecane Filipe Manharage e Ernani Francisco da Rosa Filho

Submetido em: 18 março 2020 / Aceito em: 11 maio 2020

Revista: Mine Water and the Environment;

© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

DOI. 10.1007/s10230-020-00690-x

5.2 RESUMO TRADUZIDO DO ARTIGO 2

Evaluation on quality of acid mine drainage and probable modes of occurrence of trace elements in coal tailings from Figueira, south of Brazil

A qualidade da drenagem ácida de minas (DAM) é mais afetada pela mineralogia do carvão e pelos modos de ocorrência de matéria mineral, principalmente os elementos minoritários e traço. A presença de elementos traço no carvão é comum, embora muitas vezes em quantidades menores, mas o pequeno tamanho dos minerais acessórios no carvão exige mais precauções para evitar a contaminação. Quase todos os elementos traço podem ser associados tanto organicamente quanto com minerais discretos (associados inorganicamente). No entanto, suas taxas de mobilização e impacto ambiental dependerão muito da proporção em que esse elemento for encontrado, seja ele ligado de forma orgânica ou inorgânica. Estudos do modo de ocorrência baseados em métodos indiretos, como o processo de lixiviação, podem ser complementados com técnicas como a difração de raios-X., portanto, para realizar este estudo, usamos os testes preditivos mais comuns (células de umidade) para avaliar o problema da DAM causado por deposição de rejeitos da mina de carvão de Cambuí, localizada em Figueira, Estado do Paraná, sul do Brasil. Os elementos traço foram analisados pelo ICP-OES para cada lixiviado coletado durante o processo de lixiviação. Com base neste estudo, sugerimos o modo provável de ocorrência para esses elementos traço como As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn, e este estudo demonstrou o alto potencial dos rejeitos para gerar AMD e a pirita como fonte importante de quase todos elementos traço.

Autores: Mateus João Mubecane Filipe Manharage; Ernani Francisco da Rosa Filho; Sandro Froehner

Data de submissão: 21/06/2020

Revista: Mine Water and the Environment

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES COMPLEMENTARES

5.3.1 Comparação da concentração dos lixiviados com parâmetros recomendados

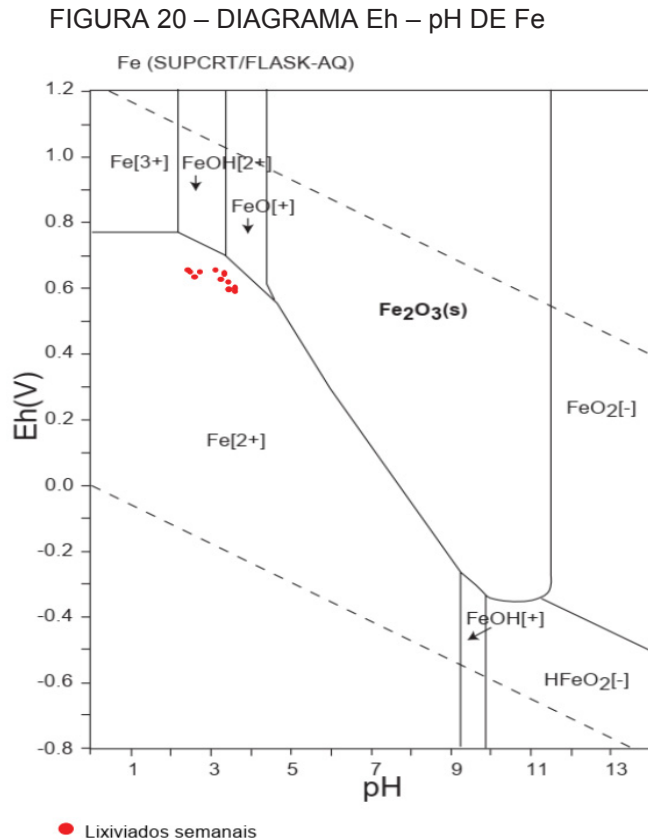
Os resultados encontrados nesta pesquisa mostram que os rejeitos de carvão de Figueira são enriquecidos em elementos traço em comparação com os outros carvões do Brasil e do mundo em geral, conforme consta na tabela 11 da secção 3.3.13. As concentrações dos elementos traço nos lixiviados apresentadas na tabela 6 do artigo 2, revelaram que na maioria das semanas a concentração de As lixiviada foi superior em relação ao estabelecido pela RESOLUÇÃO CONAMA 430 (2011) que consta na tabela 10 (0.5 mg/L). O cádmio teve concentrações elevadas em relação ao estabelecido na (RESOLUÇÃO CONAMA 430 2011) nas primeira semanas, conforme mostra a tabela 6 do artigo 2, porém adiante a sua concentração esteve abaixo do valor limite para o lançamento de efluentes. O cromo, chumbo e níquel tiveram em geral valores abaixo do estabelecido pela (RESOLUÇÃO CONAMA 430 2011) durante o experimento, exceto na primeira semana. Os elementos Fe, Zn e Mn tiveram concentrações acima do limite estabelecido para todo o experimento.

5.3.2 Identificação das espécies químicas em solução

A identificação das espécies aquosas dominantes para cada elemento foi realizada com base nos digramas de Eh-pH. A espécie química do Fe predominante na solução dos lixiviados é Fe^{2+} (figura 20), isto deve-se a presença da melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nos rejeitos conforme análise do DRX (artigo 2, figura 3b), que pode ser considerada como uma fase intermediária, pois ela pode depois desidratar para Rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sulfatos de Fe^{2+} menos hidratados, como também pode oxidar-se em sais de sulfato de Fe^{2+} - Fe^{3+} ou Fe^{3+} , o que provavelmente explicaria a presenças da voltaita, $\text{K}_2\text{Fe}_8\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, sulfato hidratado de alumínio ferro e potássio, e da coquimbite $\text{Fe}_{1.68}\text{Al}_{0.32}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$, sulfato hidratado de alumínio e ferro (DRX do artigo 2, figura 3a) que estão em maiores proporções que o sulfatos de Fe^{2+} . A sequência paragenética de oxidação de formação de minerais de sulfato secundário por oxidação da pirita sugerida neste trabalho seria de melanterita→rozenita→coquimbite→voltaita e, está de acordo com (Alpers et al.

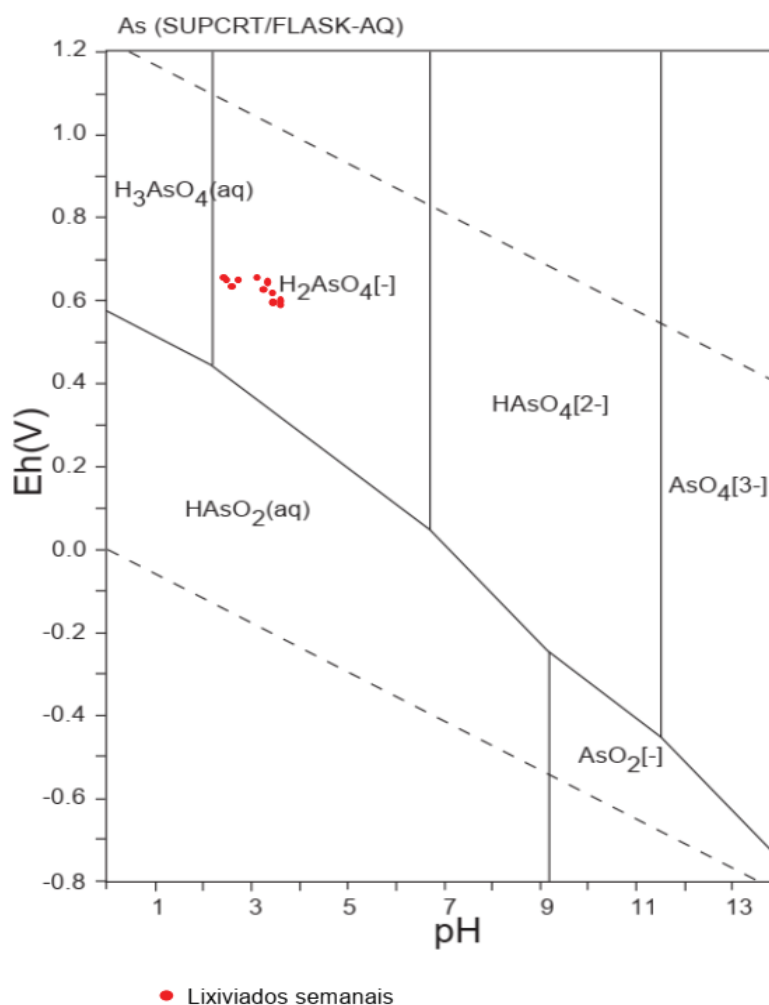
1981). Por outro lado, os íons Fe^{2+} dos minerais reduzidos podem ser oxidados e hidrolisado para formar um ou mais dos polimorfos de FeOOH , além de que, quando o Fe é precipitado a partir de soluções enriquecidas em sulfato, esses ânions geralmente se combinam com hidroxila (OH^-) para formar schwertmannita metaestável (Lottermoser 2010). A schwertmannita pode converter-se em goethita, pois é metaestável em relação à goethita. A Schwertmannita é mais comumente associada a efluentes de minas com pH de 2 a 4 e concentrações médias de sulfato dissolvido (1000-3000 mg/L)(Lottermoser 2010), o que se enquadra nas faixas de pH encontrado em nossos efluentes e/ou lixiviados de minas.

Contudo, a formação de minerais secundários de Fe pode ter afetado a mobilidade de outros elementos, porque com a precipitação de pigmento ou ocre de Fe, que são estruturas amorfas, tem uma grande área de superfície que favorece a adsorção e co-precipitação de metais, o que pode afetar a mobilidade de Al, Cr, Co, Cu, Pb, que tiveram mobilidades reduzidas (Lottermoser 2010). Portanto, a concentração ou predominância de Fe^{2+} ou Fe^{3+} é grandemente dependente do Eh e pH da DAM.



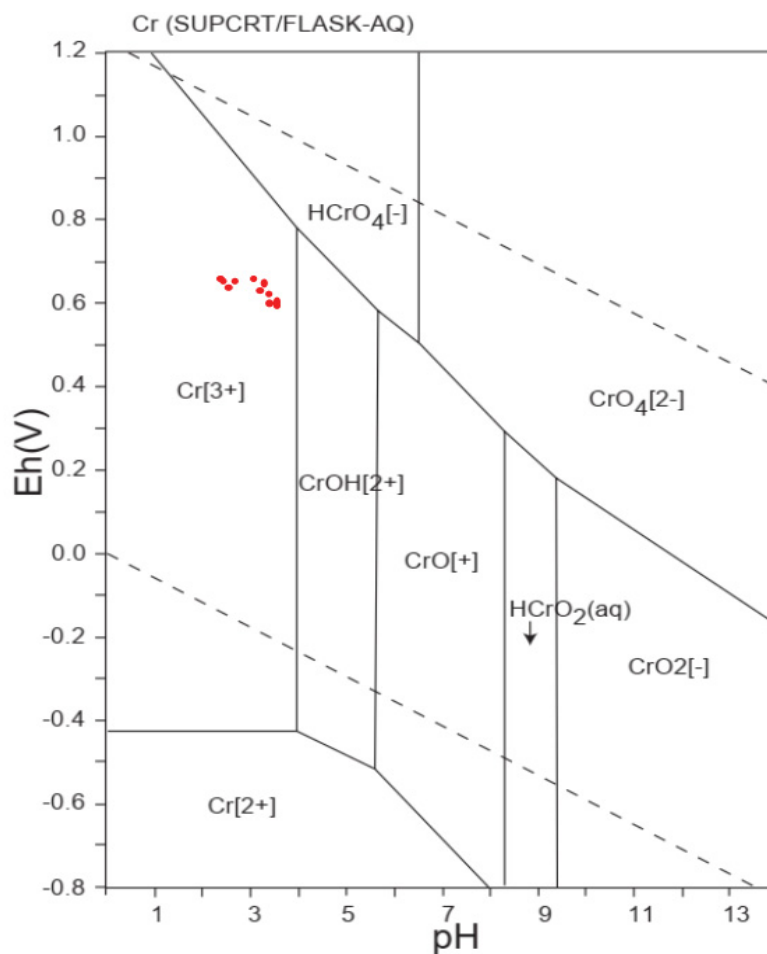
As espécies químicas dominantes para o As na solução segundo o diagrama, é oxiânion H_2AsO_4^- (figura 21). Portanto a forma mais oxidada do As^{5+} , que pode ter sido resultado da dessorção do As adsorvido nos oxihidróxidos de Fe, como pois o As^{5+} é mais fortemente adsorvido do As^{3+} (Lottermoser 2010). Portanto, condições redutoras podem levar à dessorção de As dos hidróxidos e oxihidróxidos de Fe^{3+} e à dissolução dessas fases de Fe^{3+} , assim como a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} pode aumentar a mobilidade do As (Bayard et al. 2006; Pedersen et al. 2006; Drahota et al. 2009). O comportamento químico do As em meio aquoso difere significativamente dos metais pesados e metalóides que são majoritariamente controladas pelas condições de pH e Eh, cuja mobilidade é maior em ambientes oxidantes de baixo pH (Lottermoser 2010) enquanto o As é móvel numa ampla faixa de pH (ou seja, extremamente ácido a alcalino). Portanto, a mobilidade do As não é controlada pelas condições de pH e Eh.

FIGURA 21 – DIAGRAMA Eh – pH DE As



Contrariamente ao As, o Cr é um elemento cujas condições de pH e Eh controlam a especiação química deste elemento em meio aquoso, pois o estado de oxidação de Cr determina a sua mobilidade. Em nosso estudo os lixiviados indicaram a predominância de Cr^{3+} conforme o diagrama da figura 22, cuja solubilidade é consideravelmente mais baixa, do que a forma mais oxidada Cr^{6+} (Lottermoser 2010). A baixa mobilidade do Cr foi observada em nosso experimento. O estado de oxidação do Cr é também importante no que diz respeito aos impactos ambientais e aos problemas de saúde ligados a utilização do carvão, porém no nosso caso, a espécie do Cr presente é menos nociva e, é essencial para os seres humanos, embora em pequenas doses.

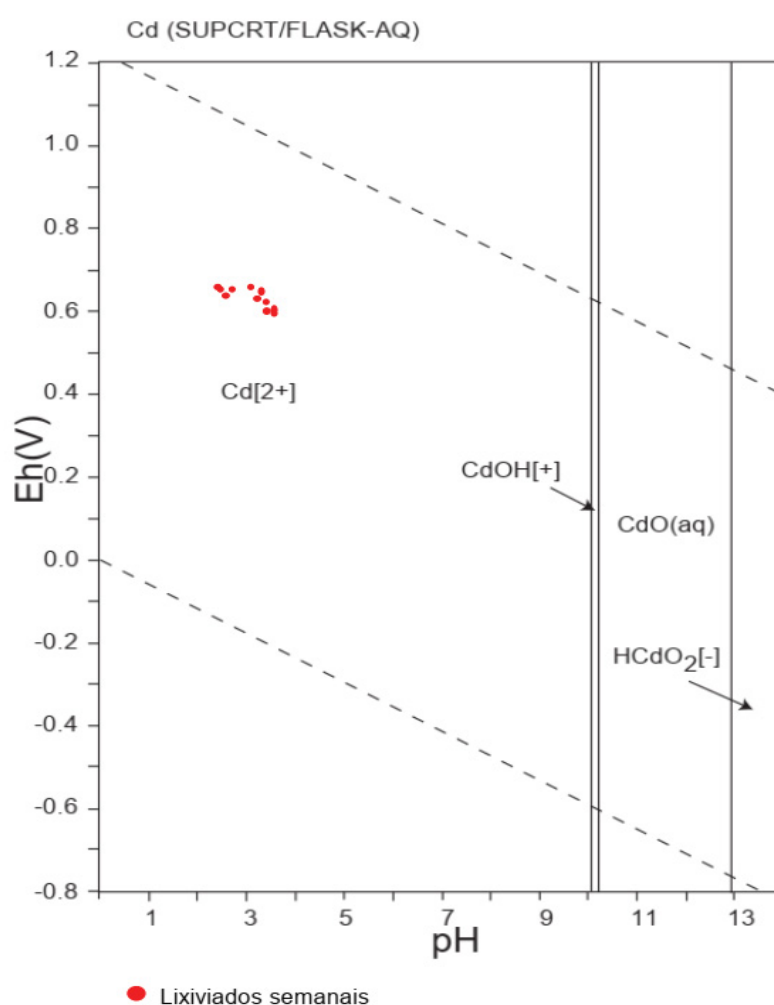
FIGURA 22 – DIAGRAMA Eh – pH DE Cr



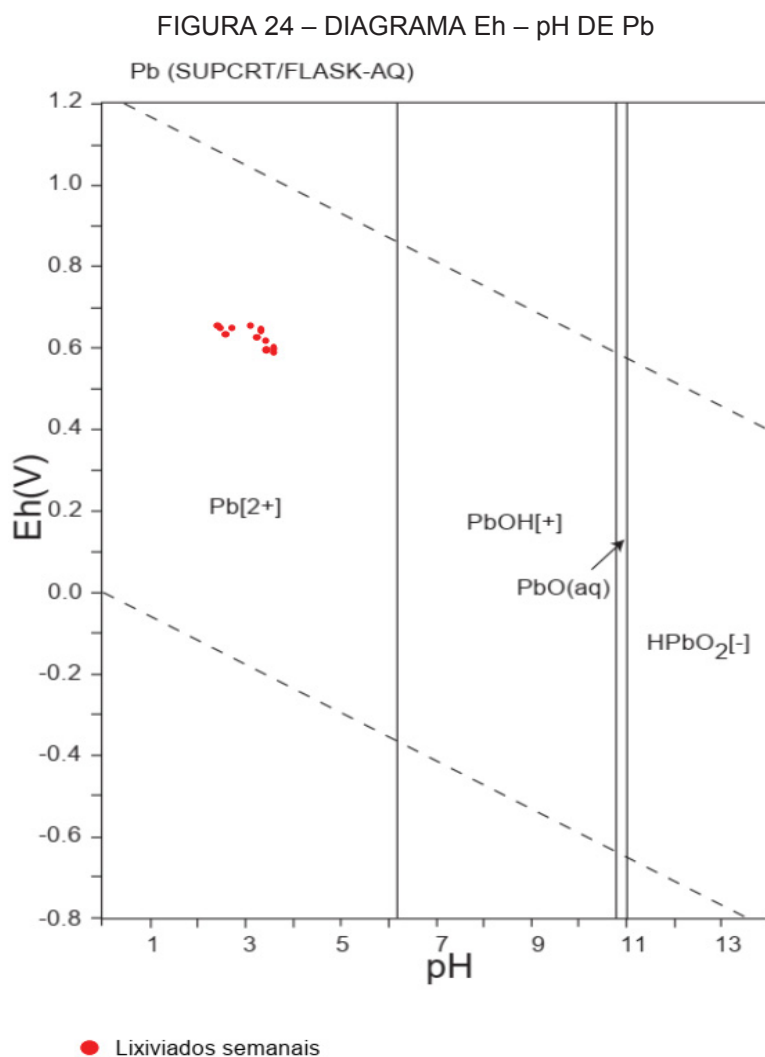
● Lixiviados semanais

A espécie química predominante do Cd segundo o diagrama Eh – pH é Cd^{2+} (figura 23) que em condições de pH baixo, assim como outros metais e metaloides formam cátions que são muito móveis na DAM (Lottermoser 2010) o que condiz com as nossas taxas de mobilidade. O comportamento químico apresentado pelo Cd é o esperado para os metais pesados que são condicionados pelo pH e Eh, em que ambientes oxidantes e de baixos pH favorecem a sua mobilidade. Assim, a dissolução de esfalerita detectada por DRX, pode ser a principal fonte do Cd solubilizado.

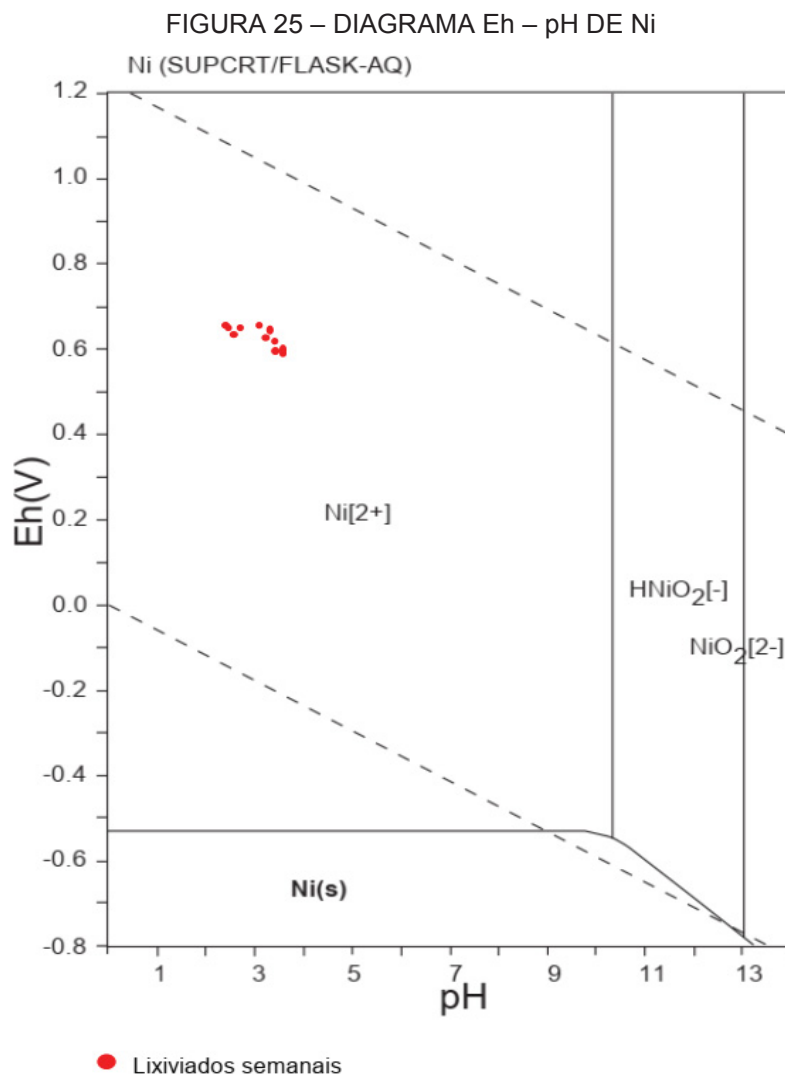
FIGURA 23 DIAGRAMA Eh – pH DE Cd



A espécie química predominante do chumbo segundo o diagrama Eh – pH é o cátion Pb^{2+} (figura 24). A mobilidade do Pb pode ser afetada pela precipitação da plumbojarosita, um mineral secundário enriquecido em Pb, por exemplo polímero de ácido fúlvico de Pb. Contudo, partindo do pressuposto de que a dissolução de minerais secundários e de oxihidróxidos dominam a geoquímica dos lixiviados, podemos acreditar que o modo de ocorrência do Pb, possa ter influenciado nas características de mobilidade (consta no artigo 2, no item sobre o chumbo).



A espécie química predominante do níquel em todo o experimento é íon Ni^{2+} conforme consta no diagrama Eh-pH (figura 25) que está entre os cátions solúveis e imóveis segundo o diagrama apresentado na figura 3, estando de acordo com o comportamento observado para o Ni durante o experimento.



A alta concentração de sulfato foi devido a existência de minerais secundários de sulfato como gipsita detectada por DRX, porque somente a presença de minerais secundários influenciam na concentração de sulfato em solução (Lottermoser 2010). A formação de sulfatos secundários geralmente ocorre em resposta a reações de evaporação ou neutralização e a gipsita é o sal sulfato mais comum em ambientes de DAM, em que o Ca^{2+} para a formação de gipsita é liberado pelo intemperismo ácido de minerais de carbonato e silicato, como dolomita, calcita e plagioclase (Lottermoser 2010) porém, a concentração de sulfato de cálcio nas águas das minas pode subir a um nível em que a gipsita se precipita mas isto não é influenciado pelo pH e depende das condições químicas detalhadas da água, como a quantidade de magnésio na solução (Lottermoser 2010).

5.3.3 Comparação dos teores de com em cinzas de carvão

Os resultados da determinação dos elementos em cinzas mostram claramente como propostos para as associações ou modos de ocorrência, que os elementos As, Cd, Zn, Mn tiveram concentrações altas e/ou próximas das determinadas nos rejeitos. Esta é uma clara indicação de que as concentrações dos elementos traço nos rejeitos de carvão de Figueira, está ou é majoritariamente associada a matéria mineral, embora também admitimos que exista uma porção associada a matéria orgânica.

TABELA 13 – CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CINZAS

Elementos	Rejeitos ¹ (mg.kg ⁻¹)	Cinzas (mg.kg ⁻¹)
As	236,135	328,094
Cd	11,687	7,128
Cr	19,084	68,601
Cu	24,867	17,616
Mn	317,283	377,869
Mo	17,974	35,782
Ni	23,390	38,591
Pb	1347,257	32,544
Sb	9,786	5,306
V	1,981	81,445
Zn	1980,793	769,135

1 – Consta no artigo submetido para publicação.

A concentração dos elementos traço em cinzas de carvão de Figueira mostram o enriquecimento dos elementos traço analisados, o que torna preocupante do ponto de vista ambiental, pois para além dos rejeitos de carvão que são depositados no entorno da mina, há também um depósito de cinzas de carvão na mesma região, como descrito no item 3.3.1.4. Estas duas contribuições podem interferir na qualidade do solo, bem como na qualidade da água na região, embora não seja o nosso objeto neste trabalho fazer a avaliação do pátio de cinzas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação feita da drenagem ácida neste trabalho mostrou que os produtos de oxidação da pirita dominaram a geoquímica dos testes laboratoriais e foram responsáveis pela mobilização dos elementos traço de outros minerais com o abaixamento do pH causado pela dissolução e/ou oxidação de minerais secundários de ferro, segundo a sequência paragenética melanterita → rozenita → coquimbite → voltaite, presentes nas amostras de rejeitos de mineração. O estudo também revelou que elementos traço ligados a carbonatos e sulfetos tiveram maiores taxas de mobilização em relação aos ligados aos silicatos e organicamente ligados.

A formação e dissolução de minerais secundários teve um papel importante na geoquímica dos lixiviados e, das águas de mina no pátio de rejeito. Pois, o processo de células de umidade apresentado neste trabalho foi marcado majoritariamente por dissolução de minerais secundários e, provavelmente formação. Nos pátios de rejeitos este processo de formação de minerais secundários têm a sua contribuição na atenuação das cargas de metais pesados e metalóides com os processos de adsorção e co-precipitação. Porém, a dissolução dos minerais secundários pode ocasionar fenômenos de dessorção de elementos anteriormente adsorvidos, o que explicou a dessorção do As nos minerais oxihidróxidos de Fe nas células de umidade.

O pH e Eh têm um controle sobre as mobilidades dos elementos sobretudo do Fe, Cr e, outros metais pesados e metalóides, porém a mobilidade de Pb pode ter sido muito afetada pelo modo de ocorrência. Entretanto, a mobilidade do As não foi afetada pelo pH e Eh.

O teste de células de umidade usado neste trabalho comparativamente aos dados de campo pode tanto superestimar quanto subestimar taxas de liberação dos elementos, dependendo do elemento a ser analisado, pois ao fazer esta comparação deve-se ter em conta outros parâmetros, como a sazonalidade, a contribuição dos minerais secundários, a dinâmica do transporte reativo dos contaminantes, sem se esquecer da contribuição das bactérias oxidantes de Fe, embora estas duas últimas não tenham sido objeto de análise em nosso estudo.

A correlação das taxas de retirada dos elementos obtidas com base dos dados de lixiviação, forneceu uma indicação muito clara sobre os prováveis modos de ocorrência dos elementos traço nos rejeitos de carvão de Figueira, isto foi

consubstanciado pela técnica de DRX, porém esta última técnica não foi suficiente para detectar determinados minerais em na escala submicrônica ou nano escala.

REFERÊNCIAS

- ABNT (2004) NBR 10007/2004 - Amostragem de resíduos sólidos. 25
- Alpers C., Jambor JL, Nordstrom DK (1981) SULFATE MINERALS- Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. SOCIETY, MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA GEOCHEMICAL
- Alpers CN, Blowes DW (1994) Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. In: Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. pp 393–409
- American Standard Method (1982) Standard Method for Sulfate. In: Greenberg AE, Clesceri L., Eaton A. (eds) Standard Methods for the Examination of water and wastewater. Washington, DC, pp 131–135
- Anawar HM (2013) Impact of climate change on acid mine drainage generation and contaminant transport in water ecosystems of semi-arid and arid mining areas. *Phys Chem Earth* 58–60:13–21. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.04.002>
- Aneel (2011) A Situação da Produção de Carvão Mineral no Estado do Paraná em Relação a Nota Técnica n o 034 / 2011- SRG / ANEEL de 15 de junho de 2011 .
- ASTM-D4972-18 (2018) Standard test method for soil pH. ASTM Stand Guid 1–6. <https://doi.org/10.1520/D4972-18.2>
- ASTM D2492 – 02 (1970) Standard Test Method for Forms of Sulfur in Coal 1. Methods 37:1–5. <https://doi.org/10.1520/D2492-02R07.2>
- ASTM D5744 – 13 (2018) Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity. 1–23. <https://doi.org/10.1520/D5744-13E01.2>
- Azambuja DS (1977) Estudo da Associação de elementos traço com a fração organica e inorgânica do carvão Leão. Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- Bayard R, Chatain V, Gachet C, et al (2006) Mobilisation of arsenic from a mining soil in batch slurry experiments under bio-oxidative conditions. *Water Res* 40:1240–1248. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.025>
- Berger AC, Bethke CM, Krumhansl JL (2000) A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. *Appl Geochemistry* 15:655–666. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00074-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00074-8)
- Bouska V (1981) Coal science and technology 1. Geochemistry of coal. Elsevier, Netherlands
- Bowell RJ, Bruce I (1995) Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. *Appl Geochemistry* 10:237–250. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)00036-6](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)00036-6)
- Bowell RJ, Rees SB, Parshley J V. (2000) Geochemical Predictions of Metal Leaching and Acid Generation : Geologic Controls and Baseline Assessment. In: Cluer JK, Price JG, Struhsacker EM, et al. (eds) *Geology and Ore Deposits 2000: The Great Basin and Beyond Proceedings Volume II*. Reno/Sparks, pp 799–823
- Bowell RJ, Sapsford DJ, Dey M, Williams KP (2006) Protocols affecting the reactivity of mine waste during laboratory-based kinetic tests. In: 7th International Conference on Acid Rock Drainage. American Society of Mining and

- Reclamation (ASMR), St. Louis MO, pp 247–270
- Brockway DJ, Ottrey AL, Higg KS (1991) The Science of Victorian Brown Coal: Structure, Properties and Consequences for Utilization. In: Durie RA (ed) The Science of Victorian Brown Coal: Structure, Properties and Consequences for Utilization, 1st edn. Butterworth-Heinemann, Oxford, pp 597–650
- Brookins DG (1988) Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
- Byron WR, Bierbower GW, Brouwer JB, Hansen WH (1967) Pathologic changes in rats and dogs from two-year feeding of sodium arsenite or sodium arsenate. *Toxicol Appl Pharmacol* 10:132–147. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(67\)90135-4](https://doi.org/10.1016/0041-008X(67)90135-4)
- Campaner VP (2005) O CARVÃO NO MUNICÍPIO DE FIGUEIRA/PR: DA MINERAÇÃO À UTILIZAÇÃO. Universidade Estadual de Londrina
- Campaner VP, Luiz-Silva W (2009) Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. *Quim Nova* 32:146–152. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100028>
- Campaner VP, Luiz-Silva W, Machado W (2014) Geochemistry of acid mine drainage from a coal mining area and processes controlling metal attenuation in stream waters, southern Brazil. *An Acad Bras Cienc* 86:539–554. <https://doi.org/10.1590/0001-37652014113712>
- Carroll SA, O'Day PA, Piechowski M (1998) Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, U.S. Tri-State Mining District. 2. Geochemical interpretation. *Environ Sci Technol* 32:956–965. <https://doi.org/10.1021/es970452k>
- Coastech Research Inc. (1991) Acid rock drainage prediction manual. A manual of chemical evaluation procedures for the prediction of acid generation from mine wastes. North Vancouver
- Coastech Research Inc. (1989) Investigation of prediction techniques for acid mine drainage. MEND Project 1.16.la. West Vancouver
- COPEL (2018) Usina Termoeletrica de Figueira - Paraná. <https://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2Fgeracao%2Fpagcopel2.nsf%2Fdocs%2F49AF98E12E67716B032574A20048B955>. Accessed 20 Aug 2020
- Cornell RM, Schwertmann U (2003) Introduction to the Iron Oxides
- Corrêa da Silva ZC (1990) Rank evaluation of south Brazilian Gondwana coals on the basis of different chemical and physical parameters. *Int J Coal Geol* 16:209–210
- Corrêa da Silva ZC, Bortoluzzi CA, Cazzulo-Klepzig M, et al (1984) I' - ' q _ A. 3:
- Cressey BA, Cressey G (1988) Preliminary mineralogical investigation of Leicestershire low-rank coal. *Int J Coal Geol* 10:177–191
- Cutruneo CMNL, Oliveira MLS, Ward CR, et al (2014) A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: Demonstration of electron beam applications. *Int J Coal Geol* 130:33–52. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.05.009>

- Dai S, Hower JC, Finkelman RB, et al (2020) International Journal of Coal Geology Organic associations of non-mineral elements in coal : A review. *Int J Coal Geol* 218:103347. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103347>
- Dai S, Liu J, Ward CR, et al (2015) *NU SC. Ore Geol Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.06.013>
- Dai S, Ren D, Tang Y, et al (2005) Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province , China. 61:119–137. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.07.003>
- Davis A, Russell SJ, Rimmer SM, Yeakel JD (1984) Some genetic implications of silica and aluminosilicates in peat and coal. *Int J Coal Geol* 3:293–314
- Depoi FS, Pozebon D, Kalkreuth WD (2008) Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *Int J Coal Geol* 76:227–236. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.013>
- Dianshi D, Guijian L, Biao F, Cuicui Q (2018) Characteristics of the coal quality and elemental geochemistry in Permian coals from the Xinjier mine in the Huainan Coal field , north China : In fl uence of terrigenous inputs. *J Geochemical Explor* 186:50–60. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.12.002>
- Ding Z, Zheng B, Long J, et al (2001) Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province , China. 16:1353–1360
- Drahota P, Rohovec J, Filippi M, et al (2009) Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic. *Sci Total Environ* 407:3372–3384. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.009>
- EMBRAPA (2012) Atlas Climático da Região Sul do Brasil. *J Chem Inf Model* 53:1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Eskanazy G, Finkelman RB, Chattarjee S (2010) International Journal of Coal Geology Some considerations concerning the use of correlation coefficients and cluster analysis in interpreting coal geochemistry data. *Int J Coal Geol* 83:491–493. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.05.006>
- Falcon R, Snyman C (1986) An introduction to coal petrography: Atlas of petrographic constituents in the bituminous coals of Southern Africa. *Geol Soc South Africa* 2:77
- Fernandes L (1999) Mineração de carvão e a qualidade da água: O caso de Criciúma. Universidade de São Paulo
- Filella M, Chanudet V, Philippo S, Quentel F (2009) Particle size and mineralogical composition of inorganic colloids in waters draining the adit of an abandoned mine, Goesdorf, Luxembourg. *Appl Geochemistry* 24:52–61. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.11.010>
- Finkelman RB (1981a) Modes of occurrence of trace elements in coal. *US Geol Surv Circ.* [https://doi.org/10.1016/s0166-5162\(00\)00043-4](https://doi.org/10.1016/s0166-5162(00)00043-4)
- Finkelman RB (1981b) Mode of occurrence of trace elements in coal. In: Swaine DJ (ed) *Trace elements in coal*, 1st edn. Butterworth-Heinemann, London, pp 27–49
- Finkelman RB (1994) Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal:

- levels of confidence. *Fuel Process Technol* 39:21–34. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)90169-4](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)90169-4)
- Finkelman RB, Belkin HE, Zheng B (1999) The health impacts of coal use in China. *Int Geol Rev* 60:579–589. <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1335624>
- Finkelman RB, Dai S, French D (2019) International Journal of Coal Geology The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements : A review. *Int J Coal Geol* 212:103251. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103251>
- Finkelman RB, Palmer CA, Wang P (2017) Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *Int J Coal Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.09.005>
- Finkelman RB, Simon F. (1984) Mineralogy of “demineralized” coal
- Finkelman RB, Tian L (2017) The health impacts of coal use in China. *Int Geol Rev* 60:579–589. <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1335624>
- Flues M, Sato IM, Cotrim MB, et al (2008) Avaliação da influência da operação da termoeletrica a carvão na concentração dos metais e As no solo de Figueira, PR - Brasil. *Quim Nova* 31:25–30. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100005>
- Frau F (2000) The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. *Mineral Mag* 64:995–1006. <https://doi.org/10.1180/002646100550001>
- Gaillardet J, Viers J, Dupré B (2006) Trace Elements in River Waters. Elsevier Ltd
- Galhardi JA, Bonotto DM (2016) Hydrogeochemical features of surface water and groundwater contaminated with acid mine drainage (AMD) in coal mining areas: a case study in southern Brazil. *Environ Sci Pollut Res* 23:18911–18927. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7077-3>
- Gama Jr E, Bandeira Jr AN, França AB (1982) Distribuição espacial e temporal das unidades litoestratigráficas Paleozóicas na parte central da Bacia do Paraná. *Rev Bras Geociências* 12:578–589
- Geboy NJ, Engle MA, Hower JC (2013) International Journal of Coal Geology Whole-coal versus ash basis in coal geochemistry : A mathematical approach to consistent interpretations. *Int J Coal Geol* 113:41–49. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.02.008>
- Gerke HH, Molson JW, Frind EO (1998) Modelling the effect of chemical heterogeneity on acidification and solute leaching in overburden mine spoils. *J Hydrol* 209:166–185. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(98\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00106-1)
- Glick DC, Davis A (1987) Variability in the inorganic element content of U . S . coals including results of cluster analysis. *Org Geochem* 1:331–342. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(87\)90066-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(87)90066-0)
- Gluskoter HJ, Cahill RA, Kuhn JK, et al (1976) Trace Elements in Coal: Occurrence and Distribution of . *Am Chem Soc Div Fuel Chem Prepr* 21:90–93
- Goldschmidt VM, Peters C (1933) Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen

- Hatch JR, Avcin MJ, Dorpe PE Van (1984) ELEMENT GEOCHEMISTRY OF CHEROKEE GROUP COALS (MIDDLE PENNSYLVANIAN) FROM SOUTH-CENTRAL AND SOUTHEASTERN IOWA Technical Paper No . 5 ISS (M ID by Matthew J . Avcin and Paul E . Van Dorpe Iowa Geological Survey. Iowa Geol Surv
- Huggins FE, Huffman GP (1996) Modes of occurrence of trace elements in coal from XAFS spectroscopy. *Int J Coal Geol* 32:31–53. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(96\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(96)00029-8)
- INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ Paleozóica Média-Superior - Instituto das Águas do Paraná. <http://www.aguasparana.pr.gov.br/pagina-55.html>. Accessed 29 Jun 2020
- INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ (2010) ELABORAÇÃO DO PLANO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS PRODUTO. 1.2 - PARTE B DIAGNÓSTICO DAS DISPONIBILIDADES HÍDRICAS SUBTERRÂNEAS. Curitiba
- Jambor JL (2000) The relationship of mineralogy to acid- and neutralization-potential values in ARD. In: Cotter-Howells J, Campbell L, Valsami-Jones E, Batchelder M (eds) *Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London, pp 141–159
- Janaina B, Lourenzi S, González MB, et al (2014) A petrological and organic geochemical study of Permian coal seams east of Maracajá, South Santa Catarina, Paraná Basin, Brazil. *Int J Coal Geol* 132:51–59. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.08.001>
- Johnson JW, Oelkers EH, Helgeson HC (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C
- Kalkreuth W, Holz M, Kern M, et al (2006) Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *Int J Coal Geol* 68:79–116. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.10.006>
- Kalkreuth W, Holz M, Mexias A, et al (2010) Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. *Int J Coal Geol* 84:213–236. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.08.008>
- Ketris MP, Yudovich YE (2009) Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int J Coal Geol* 78:135–148. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002>
- Kolker A (2012) International Journal of Coal Geology Minor element distribution in iron disulfides in coal: A geochemical review. *Int J Coal Geol* 94:32–43. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.10.011>
- Kortenski J, Sotirov A (2002) Trace and major element content and distribution in Neogene lignite Trace and major element content and distribution in Neogene lignite from the Sofia Basin , Bulgaria. *Int J Coal Geol* · 52:63–82. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00133-7](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00133-7)

- Kuhn JK, Fiene FL, Cahill RA, et al (1980) Abundance of trace and minor elements in organic and mineral fractions of coal. Illinois State Geol Surv Environ Geol Notes 88:
- Lee G, Faure G (2007) Processes controlling trace-metal transport in surface water contaminated by acid-mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Water Air Soil Pollut* 186:221–232. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9479-9>
- Lemos de Sousa MJ, Marques EMM, Rodrigues CF (2012) O carvão como rocha: Petrologia e Métodos analíticos. In: Lemos de Sousa MJ, Rodrigues CF, Dinis MA. (eds) *O Carvão na Actualidade*, 1st edn. Universidade Fernando Pessoa, Lisboa
- Lemos de Sousa MJ, Rodrigues CF (2012) A investigação em carvão na actualidade. In: Lemos de Sousa MJ, Rodrigues CF, Dinis MAP (eds) *O Carvão na Actualidade*, 1st edn. Universidade Fernando Pessoa, Lisboa
- Levandowski J, Kalkreuth W (2009) Chemical and petrographical characterization of feed coal , fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant , Paraná , Brazil. *Int J Coal Geol* 77:269–281. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.05.005>
- Levy DB, Custis KH, Casey WH, Rock PA (1997) A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Appl Geochemistry* 12:203–211. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(96\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(96)00064-9)
- Li Z, Ward CR, Gurba LW (2007) Occurrence of non-mineral inorganic elements in low-rank coal macerals as shown by electron microprobe element mapping techniques. 70:137–149. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.04.009>
- Licht OAB (2001) A geoquímica multielementar na gestão ambiental: Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis a prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil. Universidade Federal do Paraná
- Lin R, Bank TL, Roth EA, et al (2017) Organic and inorganic associations of rare earth elements in central Appalachian coal. *Int J Coal Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.07.002>
- Lottermoser BG (2010) *Mine Waste. Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, Third. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Maack R (2001) Breves Notícias Sobre a Geologia dos Estados do Paraná e Santa Catarina. *Brazilian Arch Biol Technol* jubilee:169–288. <https://doi.org/10.1590/s1516-89132001000500010>
- Manharage MJFM, Rosa Filho EF da (2020) A Comparison Between Predictive Tests Results and Natural Weathering in the Figueira Mine , in Southern Brazils. *Mine Water Environ.* <https://doi.org/10.1007/s10230-020-00690-x>
- Manharage MJMF (2014) Carvão de Moatize (Tete): Do Recurso Mineral ao Ambiente. Universidade de Aveiro
- Masson M, Schäfer J, Blanc G, Pierre A (2007) Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne , Dordogne and Isle Rivers , France. 373:196–207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.10.039>
- Mineropar (2006) Potencialidades e fragilidades das rochas do Estado do Paraná.

Curitiba

- Mitchell RS, Gluskoter HJ (1976) Mineralogy of ash of some American coals: variations with temperature and source. *Fuel* 55:90–96. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(76\)90001-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(76)90001-6)
- Munk LA, Faure G, Pride DE, Bigham JM (2002) Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado. *Appl Geochemistry* 17:421–430. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00098-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00098-1)
- Nitsche PR, Caramori PH, Ricce W da S, Pinto LFD (2019) Atlas do Estado do Paraná. 2010
- Nordstrom D., Alpers C. (1999) Geochemistry of acid mine waters. In: Plumlee G, Logsdon M (eds) The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: techniques and health issues. SOCIETY OF ECONOMIC GEOLOGISTS, INC., pp 133–160
- Oliveira MLS, Ward CR, French D, et al (2011) International Journal of Coal Geology Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa. *Int J Coal Geol* 94:314–325. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.10.004>
- Palmer CA, Tuncali E, Dennen KO, et al (2004) Characterization of Turkish coals: A nationwide perspective. *Int J Coal Geol* 60:85–115. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.05.001>
- Parbhakar-Fox A, Lottermoser BG (2015) A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Miner Eng* 82:107–124. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.015>
- Pedersen HD, Postma D, Jakobsen R (2006) Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides. *Geochim Cosmochim Acta* 70:4116–4129. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1370>
- Pires M, Texeira E. (1991) Distribuição geoquímica dos elementos traço no carvão leão. *Geochim Braziliensis* 5:45–52
- Plumlee GS (1999) The Environmental Geology of Mineral Deposits. In: Plumlee GS, Logsdon MJ, Filipek LF (eds) The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues, 6th edn. SOCIETY OF ECONOMIC GEOLOGISTS, INC., pp 71–116
- Plumlee GS, Smith KS, Montour MR, et al (1999) Geologic Controls on the Composition of Natural Waters and Mine Waters Draining Diverse Mineral-Deposit Type. In: Filipek L., Plumlee GS (eds) The environmental geochemistry of mineral deposits. Part B: case studies and research topics. pp 373–432
- Querol X, Juan R, Lopez-soler A, et al (1996) Mobility of trace elements from coal and combustion wastes. *Fuel* 75:821–838
- Ren D, Xu D, Zhao F (2004) A preliminary study on the enrichment mechanism and occurrence of hazardous trace elements in the Tertiary lignite from the Shenbei coalfield, China. *Int J Coal Geol* 57:187–196. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2003.10.001>
- RESOLUÇÃO CONAMA 430 (2011) Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011. BRAZIL

- Ribeiro J, Ferreira E, Li Z, et al (2010) International Journal of Coal Geology Petrographic , mineralogical and geochemical characterization of the Serrinha coal waste pile (Douro Coal field , Portugal) and the potential environmental impacts on soil , sediments and surface waters. 83:456–466. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.06.006>
- Ricardi-Branco F, Ricardi M de (2003) Licófitas da Formação Rio Bonito (Permiano Inferior, Bacia do Paraná), nordeste do Estado do Paraná, Brasil. Rev Bras Paleontol 6:19–28
- Rocha AF da (2009) “ Cádmio , Chumbo , Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública ?” Universidade do Porto
- Rosa Filho EF da, Hindi EC, Mantovani LE, Bittencourt AVL (2011) Aquíferos do Estado do Paraná. Curitiba
- Rose S, Elliott WC (2000) The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. Appl Geochemistry 15:27–34. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00015-3)
- Saad S (1974) Aspectos da Mineralização uranífera em Figueira, BOLETIM N°. Ministério das Minas e Energia, COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, Rio de Janeiro
- Sapsford DJ, Howell RJ, Dey M, Williams KP (2008) Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. Miner Eng 22 25–36
- Schemel LE, Kimball BA, Runkel RL, Cox MH (2007) Formation of mixed Al-Fe colloidal sorbent and dissolved-colloidal partitioning of Cu and Zn in the Cement Creek - Animas River Confluence, Silverton, Colorado. Appl Geochemistry 22:1467–1484. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.02.010>
- Shuqair SMS (2002) Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no estado do Paraná. University of São Paulo
- Sia SG, Abdullah WH (2011) Concentration and association of minor and trace elements in Mukah coal from Sarawak, Malaysia, with emphasis on the potentially hazardous trace elements. Int J Coal Geol 88:179–193. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.09.011>
- Siegel F. (2002) Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. Springer Berlin Heidelberg
- Silva LFO, Oliveira MLS, da Boit KM, Finkelman RB (2009) Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to human health and environmental concerns. Environ Geochem Health 31:475–485. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9200-y>
- Simão G, Kalkreuth W (2015) Petrographic and chemical characterization of the Bonito Seam and its beneficiation products, South Santa Catarina Coalfield - Brazil. Energy Explor Exploit 33:75–90. <https://doi.org/10.1260/0144-5987.33.1.75>
- Singer PC, Stumm W (1970) Acidic mine drainage: The rate-determining step. Science (80-) 167:1121–1123. <https://doi.org/10.1126/science.167.3921.1121>
- Smith KR (1976) THE COAL-URANIUM BREEDER: URANIUM FROM COAL.

Energy 2:171–177

- Sobek AA, Schuller WA, Freeman JR, Smith RM (1978) Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. US Environmental Protection Agency, Cincinnati-Ohio
- Søndergaard J, Elberling B, Asmund G, et al (2007) Temporal trends of dissolved weathering products released from a high Arctic coal mine waste rock pile in Svalbard (78 ° N). *Appl Geochemistry* 22:1025–1038. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.02.004>
- Spears DA, Caswell SA (1986) Mineral matter in coals: detrital minerals and their origin in some coals from the English Midlands. *Int J Coal Geol* 6:107–125
- Staub JR, Cohen AD (1978) Kaolinite-enrichment Beneath Coals; A Modern Analog, Snuggedy Swamp, South Carolina. *SEPM J Sediment Res Vol.* 48:203–210. <https://doi.org/10.1306/212f7432-2b24-11d7-8648000102c1865d>
- Stumm W, Morgan JJ (1995) *Aquatic Chemistry*
- Suteerapataranon S, Bouby M, Geckeis H, et al (2006) Interaction of trace elements in acid mine drainage solution with humic acid. *Water Res* 40:2044–2054. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.03.009>
- Swaine DJ (1990) *Trace Elements in Coal*, 1st Editio. Butterworth-Heinemann
- Swaine DJ (2000) Why trace elements are important. 21–33
- U.S. EPA. (2007) Method 3015A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts. Washington, DC
- US EPA 530-R-94-036 (1994) Acid Mine Drainage Prediction. Acid Mine Drain Predict EPA 530-R-94-036 52. [https://doi.org/EPA 530-R-94-036](https://doi.org/EPA%20530-R-94-036)
- Vasconcelos LFT de S (1995) Contribuição para o conhecimento dos carvões da Bacia Carbonífera de Moatize, Província de Tete, República de Moçambique. Universidade do Porto
- Waksman SA (1922) Microorganisms Concerned in the Oxidation of Sulfur in the Soil: II. *Thiobacillus Thiooxidans*, a New Sulfur-oxidizing Organism Isolated from the Soil. New Jersey Agric Exp Station Dep Soil Chem Bacteriol 605–608
- Ward CR (2002) Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *Int J Coal Geol* 50:135–168. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00117-9)
- Ward CR (2016) Analysis, Origin and Significance of Mineral Matter in Coal: An updated review. *Int J Coal Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.07.014>
- Ward CR, Li Z, Gurba LW (2007) Variations in elemental composition of macerals with vitrinite reflectance and organic sulphur in the Greta Coal Measures, New South Wales, Australia. 69:205–219. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.03.003>
- Ward CR, Spears DA, Booth CA, et al (1999) Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. *Int J Coal Geol* 40:281–308
- Wiese RG, Powell MA, Fyfe WS (1987) SPONTANEOUS FORMATION OF HYDRATED IRON SULFATES ON LABORATORY SAMPLES OF PYRITE- AND MARCASITE-BEARING COALS. 63:

- Win CT, Surjono SS, Amijaya DH, et al (2013) Distribution of Pyrite and Mineral Matter in Coal Seams from Samarinda Area , Lower Kutai Basin , Indonesia. In: 11th International Conference on Mining, Materials and Petroleum Engineering and 7th International Conference on Earth Resources Technology. Chiang Mai, Thailand, pp 17–24
- Yang ZJ, Zheng RX (2006) Investigation of death reason and prevention about arsenic poisoning caused by coal in Xingren, Guizhou. *Guandong Trace Elem Sci* 13:18–24
- Zänker H, Moll H, Richter W, et al (2002) The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine. *Appl Geochemistry* 17:633–648. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00126-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00126-3)
- Zubovic P, Stadnichenko T, Sheffey NB (1961) *Geochemistry of Minor Elements in Coals of the Northern Great Plains Coal Province*. Washington, DC

**ANEXO 1 – A COMPARISON BETWEEN PREDICTIVE TESTS RESULTS
AND NATURAL WEATHERING IN THE FIGUEIRA MINE, IN SOUTHERN
BRAZILS**

A Comparison between Predictive Tests Results and Natural Weathering in the Figueira Mine, in Southern Brazil

Mateus J. M. F. Manharage¹ and Ernani Francisco da Rosa Filho²

¹PhD Student, Dept of Geology, Hydrogeological Research Laboratory, Federal University of Paraná;

²Professor; Dept of Geology, Hydrogeological Research Laboratory, Federal University of Paraná; +55 (41) 3361-3365

Manharage: mmanharage@gmail.com

Abstract

Many studies on acid mine drainage (AMD) use predictive methods, such as humidity cells (HC), to study this problem, as it is often not possible to predict acid generation from field tests. However, some comparisons of HC testing with reality have proven to be unrealistic. In this study, we compared the results of the HC test with historical data from the Figueira mine, in the State of Paraná (southern Brazil). To carry out the work, we collected a fresh coal tailings sample from the Figueira Mine, and compared monthly measurements of pH and electrical conductivity (EC), and concentrations of Fe, Al, Mn, and Zn, over a 5 year period (from 2013 to 2017) with the predictive test results performed following protocol B of the ASTM D5744 - 13 (2018) standard. The elements were analyzed by ICP-OES. The pH and EC of the HC test were lower than the field data. The HC test underestimated the concentrations of Fe and Mn, while Al and Zn were overestimated. We believe that the overestimations were due to the aluminosilicate buffering capacity and cation exchange capacity of the soil.

Keywords: Acid mine drainage, AMD, coal tailings, geochemical models

Introduction

Acid mine drainage (AMD) is one of the main problems that affect the ecosystem near mines. Many factors affect the chemistry of mine drainage, including the type and abundance of metal-bearing sulfides in ore and wall rock, kinetic rates of ore and wall rock dissolution, permeability of the ore deposit or mine tailings, and the ability of the host rock to buffer acidity (Anawar 2013). Various predictive tests (static and kinetic) have been developed; the most commonly used tests are acid base accounting (ABA) and humidity cells (HC), as it is often not possible to predict acid generation using field tests.

Geochemical models of AMD is a widely applicable and useful technique to investigate the geochemical reactions occurring in the AMD and contaminant transport in the groundwater and surface water systems. The models incorporates chemical speciation, precipitation–dissolution reactions, ion exchange, acid–base reactions, and redox reactions (Anawar 2013). Geochemical models are based on well-constrained laboratory and field observations as well as geological and geochemical assumptions. However, collection of field data can take a long time.

In Brazil, AMD studies have focused on the coal regions of the south of the country. Brazilian coal is normally classified as low rank, since it contains a high ash and sulfur content (Fallavena et al. 2013). However, the S content in Brazilian coals varies, from one bed to another and from one seam to another (ranging from 1.09 to 4.66% by weight), with the Figueira coal containing the highest concentration (Depoi et al. 2008).

In the Figueira region, Shuqair (2002) concluded that the phreatic aquifer was contaminated by mining because the tailings fields were located in the aquifer's recharge zone. Therefore, the concentrations of certain elements such as Al, As, Cd, Mo, Pb, and Zn presented anomalous values, although in the Rio das Pedras downstream from the mining area, the concentrations of these elements were within the parameters provided by Brazilian legislation. Later, Flues et al. (2008) showed that there was a slight increase in the concentrations of As, Cd, Mo, Pb, and Zn in the region's soil (for 1 km from the thermoelectric plant) and that As levels at 10 sampled points were above that established by Environment Company of São Paulo State (CETESB).

Studies by Campaner and Luiz-Silva (2009) and Campaner et al. (2014) revealed that the drainage pH of the Figueira mine ranges from 3.2 to 4.6 and that it contained high concentrations of SO_4^{2-} , Al, Fe,

Mn, Zn, and As in the monitoring wells and in the tailings drains. However, samples from rivers and groundwater from the municipal public water supply revealed a pH range of 7.2 to 7.5 and low concentrations of toxic elements, with the exception of Cd, which had a concentration slightly exceeding Brazil's groundwater limits.

Therefore, we decided to compare the drainage quality of the Figueira coal mine (operated by Cambuí Mining Co.), State of Paraná (southern Brazil) with the results obtained by a HC test carried out in the laboratory. We used the results of monitoring by the Cambuí Mining Co. over 5 years (2013 to 2017) on the release of metals, pH, and electrical conductivity (EC).

The mine, which is located in Figueira City, was founded in 1942. The mine is currently developed within an industrial park called Mina Amando Simões, where its coal processing facilities are located, as well as all of its supporting infrastructure. It is an underground room-and-pillar mine. The coal beneficiation process involves washing and gravimetric separation. The resulting tailings are essentially siltstone, pyrite, and some coal that does not sink in the beneficiation process. These mining tailings are deposited in tailings fields; there are currently four, numbered 1 to 4. Fields 1 and 2 are the oldest and have not undergone any treatment, while the tailings in 3 and 4 are placed between carbonate residue layers from a paper mill located in Telêmaco Borba, ≈ 70 km from Figueira. Field 1 has two drains, D1/1 and D2/1, with flow rates of 167.55 and 229 L/h, respectively. Field 2 has been sealed and has no flow. The effluents from the old fields are typical AMD, with a pH between 3 - 4 and large amounts of iron precipitates (Fig. 1a and 1b).

The mineralogy of the Figueira coal indicates that the major minerals are kaolinite, quartz, illite, interstratified illite/smectite, gypsum, jarosite, pyrite, rutile, calcite, and melanterite. Illite and illite/smectite are more abundant in the mineral fraction, along with similar proportions of quartz; feldspar (probably Na-rich plagioclase) also occurs. Significant proportions of pyrite and jarosite and melanterite were identified in the mineral matter. A trace amount of sphalerite and gypsum is also present, but is not a significant component (Cutruneo et al. 2014).



Fig. 1a Sample collection point drain-1



Fig. 1b Clots resulting from the precipitation of the iron

Localization and Geology

The economically important coal deposits on the eastern flank of the Paraná Basin (Rio Bonito Formation, of the Middle Permian) in south-southeastern Brazil have been greatly developed in the states of Rio Grande do Sul and Santa Catarina. The small Figueira deposit, located in the northeast of the State of Paraná (Fig. 2), represents only about 1% of the country's official proven and probable reserves (Borba 2001).

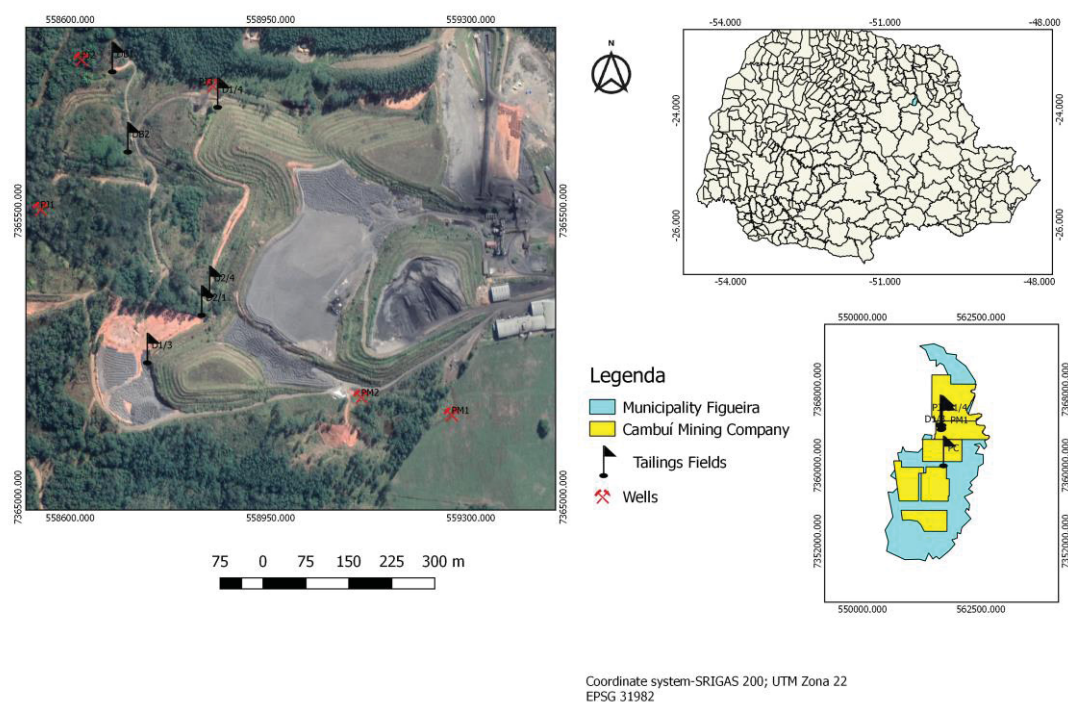


Fig. 2 Location of the Cambuí Mining Company

In the Figueira region, the outcropping stratigraphic units are of Permian age and belong to the Itararé Subgroup (Rio do Sul Formation), Guatá Subgroup (Rio Bonito and Palermo Formations) of the Tubarão Group, and Passa Dois Group (Iratí, Serra Alta, and Teresina Formations) (Ricardi-Branco et al. 2002; Fig. 3).

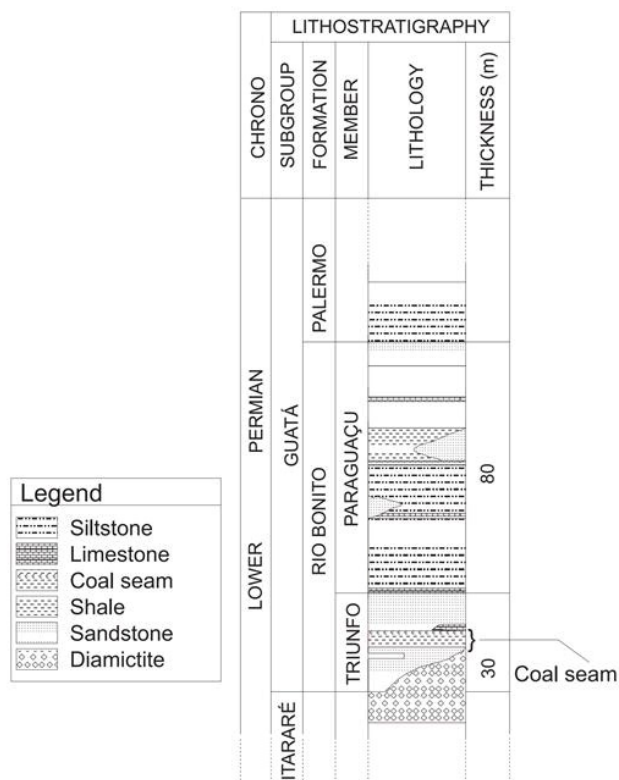


Fig. 3 Lithostratigraphic of the Rio Bonito Formation in the region (modified from Morrone and Daemon 1985) Source: (Ricardi-Branco et al. 2002), authorized by Ricardi-Branco.

The layers of pyritic coal are up to 0.5 m thick and are found in the Rio Bonito Formation (of Eo-Permian age) in the Paraná Basin (Jasper et al. 2011; Ricardi-Branco et al. 2002). The Rio Bonito Formation consists of sandstones, siltstones, shales, coals, and limestones. It is divided into a basal unit: the Triunfo Member, fluvial-deltaic deposits of whitish gray sandstones, fine to coarse conglomeratic strata, siltstones, cross-bedded carbonaceous shales, and layers where sandstones, shales, and coal predominate. An intermediate unit, the Paraguaçu, deposited on a tidal plain and platform, consists of gray, greenish, and brownish sandstones and siltstones, with intercalations of limestone, micritic and stromatolytic strata. It presents parallel and wavy flat lamination, cross micro-stratification, and bioturbation. (Figueira and Salto Aparado); at the top is the Siderópolis Member, represented by fine coastal plain sandstones (Mineropar 2001).

Methodology

Usually, kinetic tests complement static tests; therefore, they are usually performed if the static evaluation indicates an uncertain result for the potential for AMD generation (Coastech Research Inc. 1991). Static tests provide only quick information as to whether or not the rock is potentially acid generating. When the kinetics test confirm this potential, they also provide information on anticipated water quality, metal mobility, cations and anions present, as well as the influence of bacteria in the oxidation of pyrite, depending on the type of test used and the purpose of the work.

For this study, we collected coarse tailings samples, according to the NBR 10007 (2004) Standard, and water samples from drains and monitoring wells) at the Figueira mine. The tailings samples collected were result of coal beneficiation (washing), which had been transported by truck to the tailings field 4. These samples were transported to the laboratory where they were dried for 24 hours in an oven at a temperature of 50° C. After drying, these samples were ground, from coarse (<6.3 mm) to fine (<0.074 mm), depending on the normative requirements for each test or experiment. We used <6.3 mm for the HC test, <0.250 mm for paste pH, and less than 0.074 mm for the fizz component of the ABA test. We analyzed the tailings mineralogy by x-ray diffraction and chemical leachate analysis of the HC test.

The HC test was preceded by ABA, which includes paste pH and a fizz test. The first consisted of mixing 10 g of sample with 9 mL of deionized water to a beaker and the same amount of sample to 9 mL of 0.01M CaCl₂ solution (ASTM-D4972-18 2018), after which the pH of the formed pastes were measured. The second consisted of adding two to three drops of 25% HCl at 0.50 g previously weighed in a watch glass. Based on the reaction of the sample, it was classified based on Table 1.

Table 1. Classification of samples based on fizz test (Sobek et al. 1978, authorized by the U.S. Environmental Protection Agency)

Fizz test	HCl (mL)	HCl (Normality)
None	20	0.1 N
Slight	40	0.1 N
Moderate	40	0.5 N
Strong	80	0.5 N

The ABA test consisted of reacting 2.00 g of sample (in triplicate) with HCl (according to the fizz classification) and then titrating the solution with 0.1N NaOH standard (exactly known concentration) to pH 7.0 using a pH meter and burette. Finally, the forms of sulfur in the tailings sample were determined based on the ASTM D2492 – 02 (1970) standard, validated in 2012.

The HC test was performed based on the ASTM D5744 – 13 (2018) standard, following protocol B, where the temperature and relative humidity were kept constant in a thermal chamber for 6 days after weekly leaching of 500 mL. The experiment was ended after 11 weeks because after that, it was not possible to collect the extract in a single day; the pores were already being filled with fine particles that hindered passage of the leachate and would have affected leachate quality. The extracts were tested for pH, EC, and metal concentrations by ICP-OES at the University's Soil Mineralogy Laboratory.

We compared the results of the HC test with historical measurements of pH, and concentrations of Fe, Al, Mn, and Zn, provided by the Cambuí Mining Co. from deposit 1, because the other tailings had

been treated. We also made measurements at monitoring wells and drainage pumped from mine waters.

Results and Discussion

The pH and EC

Based on the results of the tests presented in Table 2 of the ABA static tests, the tailings are considered potentially acid generating. These results confirm what was also observed in the mine tailings deposits, and in the pumped mine water drainages (Table 3), and were consistent with the 5-year historical series (2013 to 2017) shown in Fig. 4, as well as the HC test results (11 weeks), shown in Fig 5. The pH average in the HC test (2.95) was lower than the historical data (3.7), which appears to show that the HC test overestimated net acid production. This is believed to be due to changes over time in the tailings, likely associated with processing method changes instituted to extract more of the coal fraction, which concentrates more pyrite in the tailings (Aneel 2011).

Table 2. Results of static tests of tailings sample

Static Tests			
ABA (kgCaCO ₃ /t of tailings)			
AP	NP	NNP	RPN
299.37	-53.12	-352.49	-0.18

AP = acid potential; NP = neutralization potential; NNP = net neutralization potential; RPN = ratio between NP and AP.

Table 3. Recent results of drainage from tailings fields and monitoring wells

Sample	pH	EC (mS/cm)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)
Field 1, drain 2	4.05	4.700	976.177	240.178	103.650	38.487
DB 1	3.48	8.300	1285.401	204.855	50.976	47.956
DB 2	3.50	4.200	388.534	68.979	18.317	25.393
PC1	5.37	0.031	0.282	0.481	0.011	0.005
PC2	4.33	1.220	0.954	7.659	4.582	1.308
PC3	2.80	3.200	242.844	128.398	13.424	17.505
PC4	3.27	6.700	1248.713	132.526	33.171	38.359
PC5	4.41	1.700	126.732	0.602	5.903	0.879

DB - pumped drainage of water from the mines; EC - electrical conductivity; PC1-well 1 upstream; PC2-well 2 upstream; Well 3 downstream; PC4 - well 4 downstream; PC5-well 5 downstream.

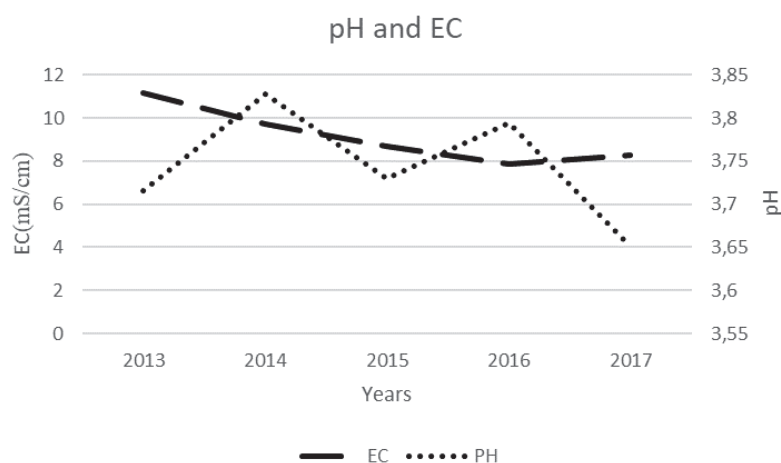


Fig. 4 Variation of pH and EC in the tailings fields

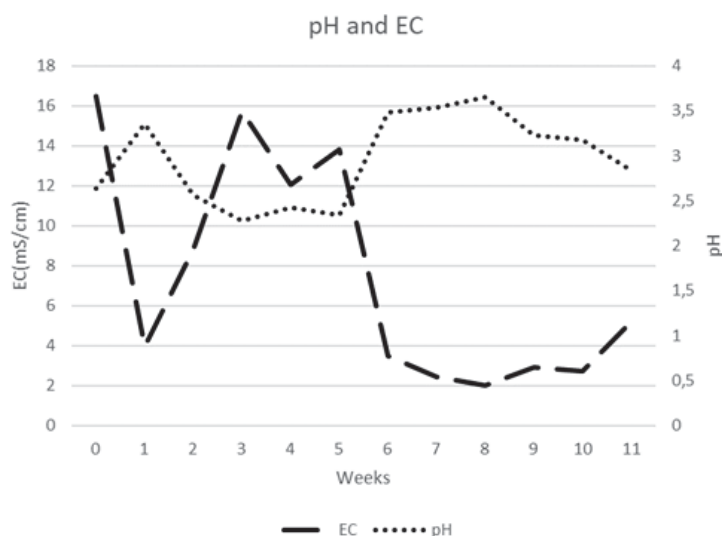


Fig. 5 Variation of pH and EC in HC test

In the HC test, the pH and conductivity variations were abrupt during the first 5 weeks; however, they settled down from the sixth week until the eleventh week (Fig. 5). This reinforces the question about the arbitrariness of HC test duration presented by *Bowell et al. (2006)*, *El Amari and Hibti (2019)*, and other authors, such as *Pondja et al. (2017)* who conducted their HC tests for less than 20 weeks and obtained satisfactory results. With regard to EC, if we analyze the mean of the HC test, we notice that the mean is low (7.5 mS/cm) relative to historical data (9.1 mS/cm). Furthermore, the standard deviation is higher (5.6) than the historical data (1.3), though when we analyze only the more or less uniform weeks, we see the average EC is even lower (3.1 mS/cm) and the standard deviation was less (1.1) than the historical data. This may be because in the HC test, we used deionized water, while rainwater contains ions and suspended particles and generally has a lower pH than deionized water.

The AMD contamination is also evident in the pH of the phreatic water and the wells downstream (2.8 to 4.4), which are more acidic than upstream (5.3), as shown in Table 3. This evidence of contamination is also evident in the values found for the analyzed elements, as well as the conductivity values. Well PC4 is the most influenced by contamination. Mine waters pumped into drains (DB 1 and 2) are acidic and have high concentrations of Fe, Al, Mn, and Zn.

Metals Depletion

We used the HC test to simulate natural weathering, mineral reactions, and the release of metals (Fig. 6 and 7). The field data was expected to have higher amounts of metals than the HC test because the rate of pyrite oxidation in mining waste is mainly controlled by the availability of oxygen and water on the surface of the mineral grain (*Anawar 2013*; *Gerke et al. 1998*). In the HC test, oxygen is delivered to the cells by one-dimensional diffusion that is restricted to the air phase, which differs with the tailings deposits, because of the complexity of the oxidation kinetics of pyrite and the contribution of bacteria (*Gerke et al. 1998*). The kinetics of pyrite oxidation and the special variability of the transport solute and geochemical properties can have a significant effect in the duration of oxidation, the movement of the oxidation front in space-time, and the long-term evolution of the leaching of contaminants through the acidification process in the relatively large vadose zone of rubble piles (*Anawar 2013*). In all cases, metal depletion was clearly affected by the pH of the solutions.

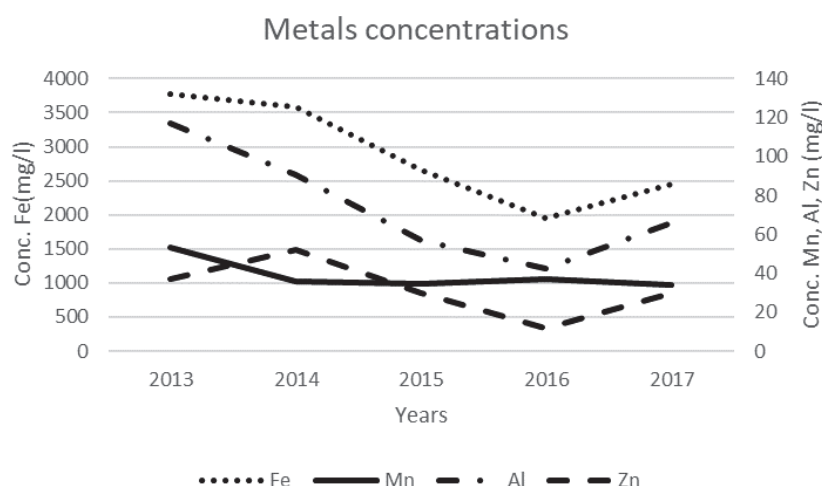


Fig. 6 Depletion of metals in the tailings fields

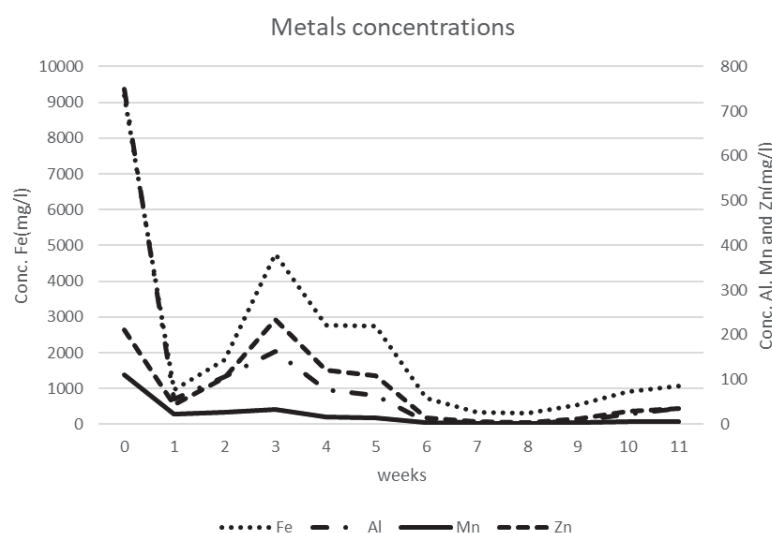


Fig. 7 Depletion of metals in the HC test

Iron (Fe)

The Fe in coal occurs in various forms, such as Fe sulfides (pyrite and marcasite), Fe carbonates, Fe-bearing clay minerals, Fe sulfates, and organically bound Fe (Sia and Abdullah 2011; Wang et al. 2008). In general, the Fe concentration tends to fall in both the HC test and the field data. In the HC test after the first wash, considered week 0, the concentration abruptly goes from ≈ 9000 mg/L to ≈ 900 mg/L in week 1, and by the end of the experiment it ends at ≈ 1000 mg/L (Fig. 7). In the historical data, this concentration dropped from ≈ 3800 mg/L in 2013 to ≈ 2200 mg/L in 2017 (Fig. 6). The source of Fe may be pyrite or Fe(III)-(oxy)hydroxide, a product of the oxidation of pyrite (Anawar 2013). As expected, the HC test underestimates the amount of Fe produced (Fig. 8). Since high concentrations of Fe was only observed at week 0, it is likely that a small amount of Fe(III)-(oxy)hydroxide or iron sulfate salts were present in the fresh waste sample and that after washing it, the concentration dropped dramatically (Fig. 7).

Aluminum (Al)

High Al concentrations in the tailings indicate the presence of clay minerals (Sia and Abdullah 2011). Like the Fe, the Al has the same tendency to decrease, both in the field data (Fig. 6) and the HC test (Fig. 7). In the historical data, the concentration dropped from 117 mg/L in 2013 to 65 mg/L in 2017. In the HC test at week 0, the concentration was ≈ 750 mg/L, at week 1 it dropped sharply to 57 mg/L, and it ended at 35 mg/L. However, Al did not behave as expected, as the HC test had a higher average

concentration of Al than the field data (Fig. 7). The likely source of Al is the dissolution of aluminosilicates. The high Al concentration at the beginning of the leaching may be masking the result or indicating the buffering capacity of aluminosilicates in this process, according to the capability sequence minerals for buffering the AMD presented by Anawar (2013), which is carbonate > aluminosilicate > (oxy)hydroxide minerals at full O₂ availability.

Manganese (Mn)

Among the other transition metals, Mn is more soluble in slightly acidic to neutral waters than many others, and therefore can persist, even in neutralized acid drainage (Larsen and Mann 2005). It usually occurs as a trace metal in coal, replacing Fe in carbonates (especially in bituminous coal, in solid solution in siderite and ankerite carbonate minerals; Finkelman 1994), however small amounts may be associated with clays in which Mn replaces Fe and Mg (Finkelman 1981; Larsen and Mann 2005), to pyrite, or be organically linked (Swaine 1994). Like Fe and Al, Mn shows the same tendency to decrease in both the field data and the HC test. The concentration dropped from 53.5 mg/L in 2013 to 8.2 mg/L in 2017. In the HC test at week 0, the concentration was \approx 110 mg/L, at week 1 it dropped sharply to 22 mg/L then it ended at 5.83 mg/L. The Mn concentration behaved as expected, with, greater average production in the field than in the HC test (Fig. 8). In southern Brazilian coal, Mn was associated with Fe oxide/hydroxide forms; however, Mn association with the carbonate phase was principally evidenced in the Barro Branco tailings (Teixeira et al. 2008).

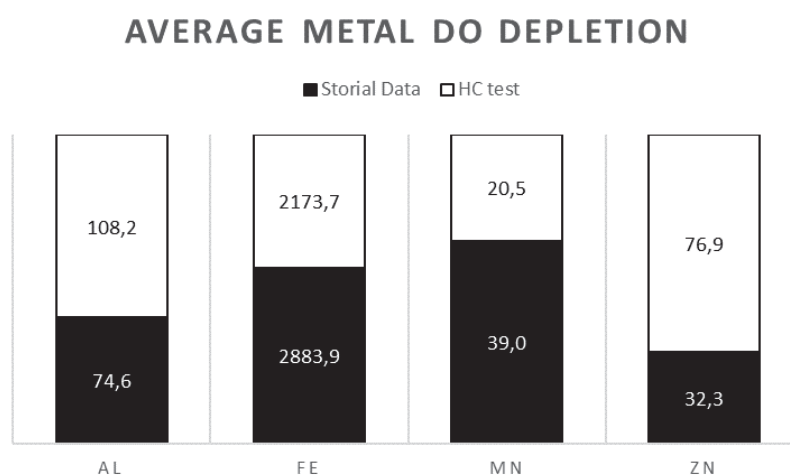


Fig 8. Comparison of metal depletion in the HC test and in the tailings field

Zinc (Zn)

The Zn in the coal can be in the form of sphalerite (ZnS) (Finkelman 1981; Sia and Abdullah 2011; Swaine 1994), or associated with pyrite and organic matter (Swaine 1994). The principal source of Zn in the Figueira coal is sphalerite, which is present in sufficient concentration to be identified by XRD, and occurs as a minor component of the pyrite, or alternatively in some of the clay minerals (Cutruneo et al. 2014). The Zn concentration in the field data was \approx 37 mg/L and decreased to 30 mg/L in 2017. The lowest concentration recorded in the field data was 11 mg/L in 2016. The average mobility of Zn in the HC test was higher than in the field data, which may be due to the characteristics of the soil through which the contaminants percolate (pH, grain size, mineralogy of the clay fraction, permeability, organic matter, etc.) and environmental characteristics (time of exposure of the soil to the contaminant, presence of microorganisms, hydrogeological conditions, aerobic/anaerobic conditions, and temperature) (Dyminski 2006). Shuqair (2002) demonstrated that the mobility of Zn in the Figueira tailings was directly proportional to the cation exchange capacity of the soil, which he classified as being medium to high activity and decreasing as a function of depth, inversely proportional to pH and the presence of clay minerals. Therefore, it is expected that much of the Zn could be absorbed by the soil.

The depletion of metals in general reveal the same trend as that of the Fe, considering that the experiment was conducted with fresh tailings. The underestimation of the amount of leached metals may be due to the source of the metals, because if the source is Fe(III)-(oxy)hydroxide, the tailings

contained a small amount and the minerals remain in their sulfide form in the sample. This Fe(III)-(oxy)hydroxide can be formed in the natural ascent of the rainwater and groundwater table or flooding can change the pH and Eh conditions of the environment in waste emplacements. With increasing pH, jarosite becomes unstable and hydrolyzes, releasing sulfate anions and toxic elements into surface-contaminated soils. The stability of jarosite is generally limited to a relatively narrow range of acidic conditions. As pH increases, jarosite is transformed to Fe(III)-(oxy)hydroxide (Cutruneo et al. 2014).

Conclusions

Based on this comparative study between the predictive tests and the field data, we conclude that the Figueira coal tailings are potentially acid generators, as observed in the laboratory and in the field data. The physical-chemical parameters analyzed, pH, and EC behaved differently in the two situations analyzed. The pH was lower in the HC test than in the historical data, while the EC was higher in the field data.

In general, HC tests can underestimate the rate of metal release relative to what happens in reality; however, the mobility of the element or contaminant can be affected by several factors. In our study, Zn mobility was affected by the cation exchange capacity of the soil, which resulted in greater Zn mobility in the HC test than in the historical data. Al mobility have been affected by the buffering capacity of aluminosilicates. The Fe and Mn showed greater mobility in the historical data than expected.

Both in the field data, all elements presented the same sinuous behavior as the Fe, which makes us conclude that the source of the elements is Fe (III) - (oxy) hydroxide or sulfate salts and that the fresh tailings produce relatively small amounts of contaminants.

Acknowledgements: We are grateful to CAPES for financing the PhD grant to the research author. We also thank the Postgraduate Program in Geology for accepting this research project and creating conditions for its progress, as well as the laboratories of hydrogeological research and mineral analysis (Geology Department), and the laboratory of soil mineralogy (Sector of Agricultural Sciences) of the Federal University of Paraná. We also thank the Cambuí Mining Company, which fully supported the research.

Reference

- ABNT (2004) NBR 10007/2004 - Amostragem de resíduos sólidos. 25
- Anawar HM (2013) Impact of climate change on acid mine drainage generation and contaminant transport in water ecosystems of semi-arid and arid mining areas. *Phys Chem Earth* 58–60:13–21. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.04.002>
- Aneel (2011) A Situação da Produção de Carvão Mineral no Estado do Paraná em Relação a Nota Técnica n o 034 / 2011- SRG / ANEEL de 15 de junho de 2011 .
- ASTM-D4972-18 (2018) Standard test method for soil pH. ASTM Stand Guid 1–6. <https://doi.org/10.1520/D4972-18.2>
- ASTM D2492 – 02 (1970) Standard Test Method for Forms of Sulfur in Coal 1. Methods 37:1–5. <https://doi.org/10.1520/D2492-02R07.2>
- ASTM D5744 – 13 (2018) Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity. 1–23. <https://doi.org/10.1520/D5744-13E01.2>
- Borba RF (2001) Balanço Mineral Brasileiro. *Fontes Energ* 1–19
- Bowell RJ, Sapsford DJ, Dey M, Williams KP (2006) Protocols affecting the reactivity of mine waste during laboratory-based kinetic tests. In: 7th International Conference on Acid Rock Drainage. American Society of Mining and Reclamation (ASMR), St. Louis MO, pp 247–270
- Campaner VP, Luiz-Silva W (2009) Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. *Quim Nova* 32:146–152. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100028>
- Campaner VP, Luiz-Silva W, Machado W (2014) Geochemistry of acid mine drainage from a coal mining area and processes controlling metal attenuation in stream waters, southern Brazil. *An Acad Bras Cienc* 86:539–554. <https://doi.org/10.1590/0001-37652014113712>
- COASTECH RESERARCH INC (1991) Acid rock drainage prediction manual. North Vancouver

- Cutruneo CMNL, Oliveira MLS, Ward CR, et al (2014) A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: Demonstration of electron beam applications. *Int J Coal Geol* 130:33–52. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.05.009>
- Depoi FS, Pozebon D, Kalkreuth WD (2008) Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *Int J Coal Geol* 76:227–236. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.013>
- Dyminski AS (2006) Contaminação de solos e águas subterrâneas. 1–19
- El Amari K, Hibti M (2019) A Comparison Between Kinetic Test Results and Natural Weathering: The Abandoned Kettara Mine Tailings Pond. *Mine Water Environ*. <https://doi.org/10.1007/s10230-019-00642-0>
- Fallavena VLV, De Abreu CS, Inácio TD, et al (2013) *Quim. Nova*, 36:859–864
- Finkelman RB (1994) Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. *Fuel Process Technol* 39:21–34. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)90169-4](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)90169-4)
- Finkelman RB (1981) Modes of occurrence of trace elements in coal. *US Geol Surv Circ*. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(00\)00043-4](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(00)00043-4)
- Flues M, Sato IM, Cotrim MB, et al (2008) Avaliação da influência da operação da termoeletrica a carvão na concentração dos metais e As no solo de Figueira, PR - Brasil. *Quim Nova* 31:25–30. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100005>
- Gerke HH, Molson JW, Frind EO (1998) Modelling the effect of chemical heterogeneity on acidification and solute leaching in overburden mine spoils. *J Hydrol* 209:166–185. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(98\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00106-1)
- Jasper A, Uhl D, Guerra-Sommer M, et al (2011) Charcoal remains from a tonstein layer in the faxinal coalfield, lower Permian, Southern Paraná Basin, Brazil. *An Acad Bras Cienc* 83:471–481. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652011000200009>
- Larsen D, Mann R (2005) Origin of high manganese concentrations in coal mine drainage, eastern Tennessee. *J Geochemical Explor* 86:143–163. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.06.001>
- Mineropar (2001) Atlas Geológico do Estado do Paraná. Secretaria de Estado da Indústria, do Comércio e do Turismo, Curitiba
- Morrone N, Daemon RF (1985) Jazida de Urânio de Figueira, Paraná. In: Principais depósitos minerais do Brasil, 1a Edição. DNPM e CVRD, Brasília, pp 133–142
- Pondja EA, Persson KM, Matsinhe NP (2017) Assessment of coal mine water in Moatize by static and leaching tests. *Sustain Water Resour Manag* 3:403–412. <https://doi.org/10.1007/s40899-017-0106-7>
- Ricardi-Branco F, Arai M, Rösler O (2002) Megaspores from coals of the Triunfo Member, Rio Bonito Formation (Lower Permian), northeastern Paraná State, Brazil. *An Acad Bras Cienc* 74:491–503. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652002000300011>
- Ricardi-Branco F, Ricardi M de (2003) Licófitas da Formação Rio Bonito (Permiano Inferior, Bacia do Paraná), nordeste do Estado do Paraná, Brasil. *Rev Bras Paleontol* 19–28
- Shuqair SMS (2002) Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no estado do Paraná. University of São Paulo
- Sia SG, Abdullah WH (2011) Concentration and association of minor and trace elements in Mukah coal from Sarawak, Malaysia, with emphasis on the potentially hazardous trace elements. *Int J Coal Geol* 88:179–193. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.09.011>
- Swaine DJ (1994) Galena and Sphalerite Associated with Coal Seams. *Sediment-Hosted Zn-Pb Ores* 9:349–350
- Teixeira EC, Pestana MHD, Sanchez J, et al (2008) Geochemical distribution of metallic elements in the mineral matter of Brazilian coals. *Environ Technol* 3330:. <https://doi.org/10.1080/09593339409385506>
- Wang J, Yamada O, Nakazato T, et al (2008) Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence. *Fuel* 87:2211–2222. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.012>

**ANEXO 2 – EVALUATION ON QUALITY OF ACID MINE DRAINAGE AND
PROBABLE MODES OF OCCURRENCE OF TRACE ELEMENTS IN COAL
TAILINGS FROM FIGUEIRA, SOUTH OF BRAZIL**

Evaluation on quality of acid mine drainage and probable modes of occurrence of trace elements in coal tailings from Figueira, south of Brazil

Mateus João Mubecane Filipe Manharage¹; Ernani Francisco da Rosa Filho²; Sandro Froehner³;

¹PhD Student, Dept de Geologia, Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH), Universidade Federal do Paraná; ²Professor; Dept de Geologia, Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH), Universidade Federal do Paraná, ³Professor; Dept de Engenharia Ambiental, Laboratório de Geoquímica do Petróleo e Ambiental, Universidade Federal do Paraná; +55

(41) 3361-3365

Manharage: mmanharage@gmail.com

Abstract

The quality of acid mine drainage (AMD) is more affected by mineralogy of coal and modes of occurrence of mineral matter, especially the trace elements. The presence of trace elements in coal is common, though many times in minor quantities, but the small size of the accessory minerals in coal requires more precautions to avoid contamination. Almost of trace elements can be associated both organically and with discrete minerals (inorganically associated). However, its mobilizations rates and environment impact will depend a lot on the proportion in which this element is found, whether organically linked or inorganically. Studies of mode of occurrence based on indirect methods such as leaching process can complemented with techniques such x-ray diffraction. Therefore, to carry out this study, we use the most usual predictive tests (humidity cells) to evaluate the problem of AMD caused by caused by tailings depositions from Cambuí Coal Mine, sited in Figueira, State of Paraná, south of Brazil. The trace elements were analyzed by ICP-OES for each leachate collected during the leaching process. Based on this study we suggest the probable mode of occurrence for this trace elements As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn, and this study demonstrate the high potential of tailings to generate AMD and the pyrite as important source of almost of trace elements.

Keywords: AMD, mobilization rate, organic association, inorganic association

Introduction

The acid mine drainage (AMD) is the process which the pyrite is probably most important mineral, because of its propensity to oxidize during weathering producing sulfuric acid, which represent a major environmental concern because of leaching and release of trace elements associated with pyrite (Swaine 2000). The rate of oxidation of pyrite depends on factors such the concentration of oxygen, surface saturation with water, pH, temperature, microbiological factors, surface area of pyrite and the presence of other minerals (Swaine 2000). Additionally, the trace element chemistry can influence the conductive nature of some sulfides, such as pyrite (Bowell et al. 2006). The modes of occurrence of trace elements with potentially hazards are important for any attempt to reduce their mobility to soil, water or during the combustion, because the mobility in coal/coal tailings and combustion wastes depends on the mode of occurrence of trace elements in these materials (Querol et al. 1996).

Indirect methods are frequently used to understand the mode of occurrence, as float-sink data, statistical correlations ash yield, behavior during heating or leaching of the coal (Finkelman 1981a). But some techniques such as x-ray diffraction must be used to validate these modes of occurrences proposed by these indirect methods (Swaine 1990). Therefore in this paper we'll analyze the behavior of minor and trace elements through of leaching process conducted by ASTM D5744 – 13 (2018) standard, mostly used for predictive acid mine generation (AMD). Querol et al. (1996) demonstrate that the elements with organic affinity have small mobility in water extraction and in low pH this stage can removes carbonates and sulfides minerals in sequential leachate. Combine this leachate process with XRD can be help to understand the mobilization rates of minor and trace elements, which many times is most important than pH in the studies of AMD characterization, because of potential hazards of some elements. Therefore, it's also important to kwon how the chemical form of this elements, because the toxicity of metals depends more on their chemical form in waters rather than their total concentration (Gaillardet et al. 2006).

The concentration of elements in coal can vary from one layer to another as well as in the same layer. Nevertheless, according to their concentration, they are classified into three groups. Major elements (concentration $>1000 \text{ mg.kg}^{-1}$); minor elements ($1000 \text{ mg.kg}^{-1} < \text{concentration} < 100 \text{ mg.kg}^{-1}$) and trace elements (concentration $< 100 \text{ mg.kg}^{-1}$) (Sia and Abdullah 2011).

In general, it is assumed that all trace elements present in the coals are associated with both organic matter and mineral matter, however, the relevant proportions of each element differ from element to element (Finkelman 1981b; Ward 2002; Sia and Abdullah 2011). Thus, some are more likely to be organically associated, others are more likely to be associated with discrete minerals and probably others have intermediate behaviors.

The knowledge of the mode of occurrence of the minor and trace elements not only helps to predict environmental problems but also helps in the coal processing, since many mining companies use the coal washing process as a processing technique.

The mineral matter in Figueira coals is around 13.4 to 38.4% vol. with ash yield between 21.4 to 69.1% (Levandowski and Kalkreuth 2009). The mineral matter of Figueira coal is dominated principally by kaolinite, quartz, feldspar (probably Na-rich plagioclase) and pyrite (Levandowski and Kalkreuth 2009; Cutruneo et al. 2014) however Cutruneo et al (2014) found illite and interstratified illite/smectite more abundant and in the same proportion with quartz, and also detected gypsum, jarosite, pyrite, rutile, calcite, and melanterite which was detected also by Levandowski and Kalkreuth (2009) in the ROM coal due to the fact of being a non-beneficiated sample. A trace amount of sphalerite is also present, but is not a significant component (Cutruneo et al. 2014). According to Levandowski and Kalkreuth (2009) Zinc is the trace element with have concentration more than 1000 mg.kg^{-1} . Arsenic, Mn, B, Pb, Cr and Sn have concentration more than 100 mg.kg^{-1} .

The presence of trace elements like As, Cd, Cr and Ni in Figueira coal were associated with sulfides minerals, especially with pyrite. And also the presence of Pb and Zn were associated with sulfides minerals, and the last element have strong correlations with Cd. This suggesting's proposed by Levandowski and Kalkreuth (2009) were based on the coal washing and cleaning process, which reduce content of S from 6.0 wt.% to 3.3– 5.5 wt. % and content of Fe from 9.0 wt. % to 2.30–5.3 wt.%. Molybdenum was proposed organic association. However Cutruneo et al (2014) found Cr present on organic association and inorganic (e.g. siderite, illite, chlorite, and crocoite) and the Arsenic beyond his association with pyrite and marcasite, a small proportion was organically associated. Millerite (NiS) was the sulfides mineral proposed by Cutruneo et al (2014) for Ni and they proposed an organic association for part of Ni. The Sb was found in the pyrite and minor accessory sulfides and sulfates (e.g. marcasite, jarosite, and natrojarosite). The Ti was more associated with illite and mixed clays illite/smectite but also the presence of discrete particles of rutile and anatase. The association of V and Zr were not clear (organic/inorganic) in coal from Figueira (Cutruneo et al. 2014).

1. Localization and Geology

The Figueira Coal deposit is the small deposit, represents only about 1% of the country's official proven and probable reserves (Borba 2001) sited in the northeast of the State of Paraná, southern of Brazil (figure 1), within domain of the Paraná intracratonic Basin.

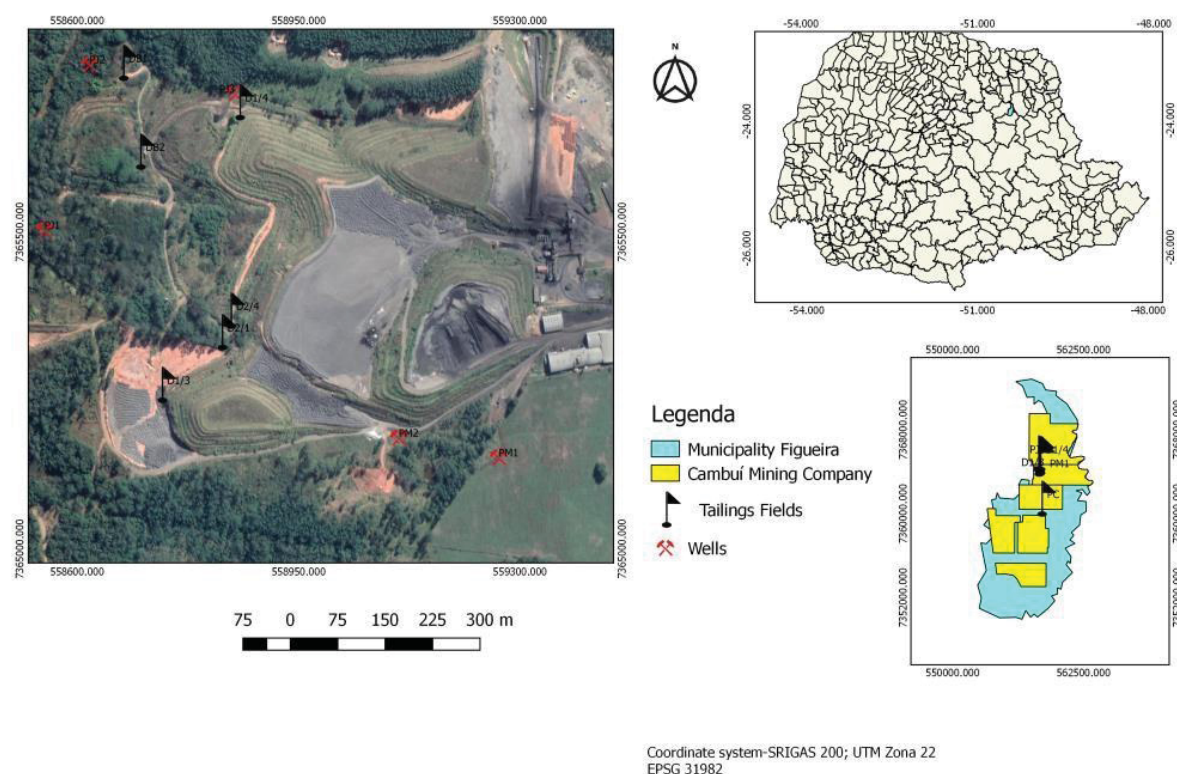


Fig. 1 Localization of the Cambuí Mining Company, Figueira, State of Paraná, South of Brazil

In the region of Figueira (Figure 2), the outcropping stratigraphic units are sediments from Permian age belonging to the Rio Sul formation (Itararé Group) which are covered discordantly by Rio Bonito formation (Guatá Group), represented by sandstones, siltstones, shales, coals seams, and limestones comprised in three sections, a basal sandy section (Triunfo Member); an intermediate section essentially clayey (Paraguaçu Member), and an upper one, sandy-clayey (Siderópolis Member) containing the main coal beds exploited in the Paraná Basin (Fernandes 1999). The Palermo Formation (Guatá Group) which occur lithostratigraphically above of Rio Bonito formation always occur as a layer in the distribution zone of the Rio Bonito formation coal horizons (Maack 2001) which are intersected locally by dykes and diabase sills of the Jurassic-Cretaceous age (Levandowski and Kalkreuth 2009). In the studied area, sediments belonging to the Irati and Serra Alta formations (Passa Dois Group) were identified, where the first occurs stratigraphically above the Palermo Formation and is composed of shales and claystones with dark gray coloring, pyrobituminous shales, interspersed with limestone layers and the second, is stratigraphically located above the first, composed by clay, shales and siltstone interspersed with lenses and limestone concretions (Campaner 2005).

The Coal layers begin in Paraná, gradually with sandstones, including vegetable remains, and dark clay layers, rich in fossils of the *Glossopteris* flora, meshed at the base, regionally, with glacial layers (Maack 2001). Thus, the main layers of coal in the State of Paraná (where the coal sometimes reaches 50 cm in thickness) are found in the Triunfo Member (figure 3), which it is composed, from the bottom to the top, by layers of fine to very fine sandstones enriched in pelitic fractions, siltstones, carbon shales, coal veins and claystones (Levandowski and Kalkreuth 2009).

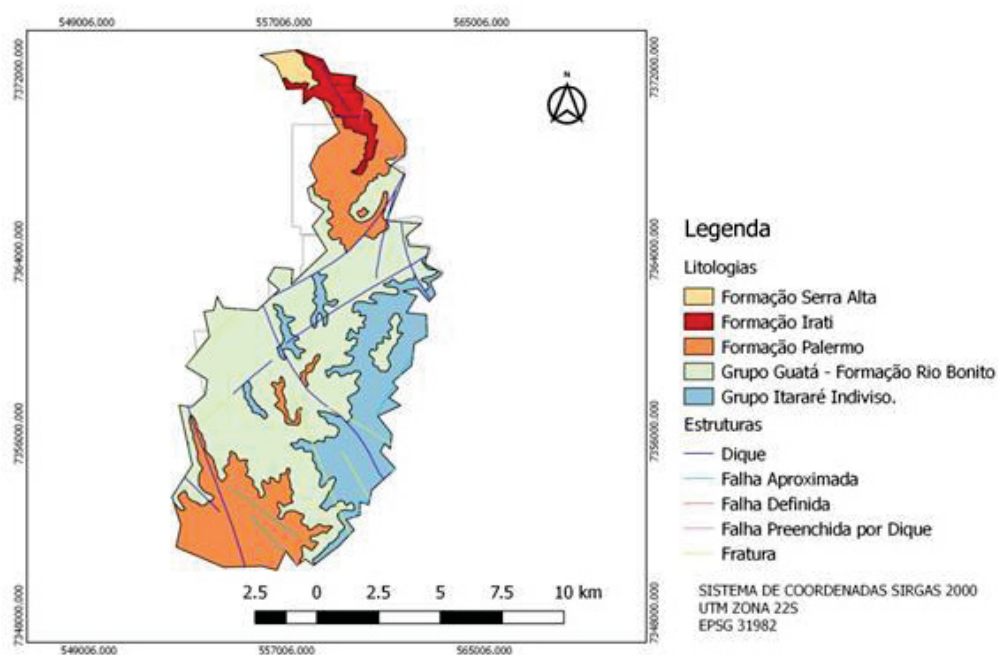


Fig. 2 Geological Map of Figueira – Paraná (south of Brazil)

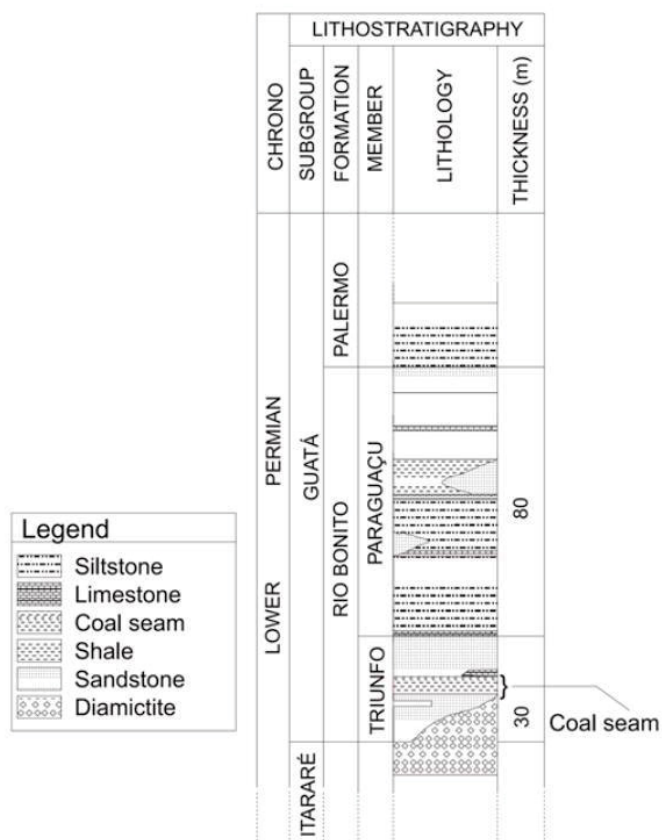


Fig. 3 Lithostratigraphic of the Rio Bonito Formation in the Figueira region (modified from Morrone and Daemon 1985) Source: (Ricardi-Branco et al. 2002), authorized by Ricardi-Branco.

Methodology

To carry out this work, we collect the samples of coarse tailings from Cambuí Mining Company in Figueira, State of Paraná southern of Brazil. These tailings are the result of coal processing (washing) and were collected according the standard ABNT NBR 10007 (2004) homogenized and taken to the laboratory. Then these were quartered and part of them taken to dry in an oven for 24 hours at a temperature of approximately 50° C. To obtain the desired particle size fractions for the analytical tests, we crushed the sample to obtaining a fraction <6.3 mm used in the humid cell, the fraction <0.250 mm used in the paste pH test, the fraction <0,074 mm used in Fizz rating, acid base account (ABA) test and net acid production test (NAP).

We carried out preliminary tests of paste pH and Fizz rating. The first test consisted of forming two types of pastes, one formed by the sample approximately 10g and 9mL of deionized water, and another formed by the same amount of sample and approximately 9 mL of a 0.01M CaCl₂ solution according to ASTM-D4972-18 (2018) Standard where after mixing, the pH of the pastes formed was measured. The second test consisted of reacting 0.50g with three drops of acid at 25% of the concentrate to define the volume of acid required in the ABA test.

The ABA test consisted of weighing 2.00g and introducing it into an Erlenmeyer flask and reacting with 20mL HCl in triplicate for each sample. The pulp was heated until the reaction was complete and more water was added to complete the 125ml volume in the flask and allowed to boil for 1 minute. At the end the flask were Covered and allowed to cool to temperature and it was titrated with a 0.1 N NaOH standard until pH 7.0. The total sulfur was analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry - ICP OES.

We determinate another forms of sulfur were analyzed according ASTM D2492 – 02 (1970) where were determined sulfate sulfur and pyritic sulfur in tailings and calculated organic sulfur by difference. Sulfate sulfur was extracted from the sample with dilute hydrochloric acid and determined gravimetrically. Pyrite sulfur was calculated as a stoichiometric combination with iron, which was extracted from sample with HNO₃ and determined by Atomic Absorption Spectrometric.

The Net Acid production test, was consisted of weighing 5.00 g of sample into a 250 mL beaker and add 100 mL of 35% for H₂O₂ (standardized). The beakers were placed on magnetic stirrer for 1 hour until the reacting be completed it was evidenced by cessation of bubbling. After reaction, we measured and recorded pH and the pulps was titrated to pH 7.0 with 0.1 N NaOH standardized solution and determined directly the net acid produced (NAP). As same like another parameters mentioned above the NAP were expressed as kg CaCO₃ equivalent per tons of tailings.

We use the most usually kinetics test, the humidity cells and which carried out according ASTM D5744 – 13 (2018) Standard and operate with protocol B described in the another publication in (Manharage and Rosa Filho 2020). After collecting the leachate we measured the pH, electrical conductivity and Oxidation/Reduction Potential (Eh) on the same day, the acidity, alkalinity, and sulfate were measured up to 24 hours maximum and then we add concentrate HNO₃ on the samples to preserve them for metal analysis.

To analyze the minerology of tailings we use X-ray diffraction where were qualitative analysis using the total powder method and treatment for analysis of clay minerals to better distinguish the groups of clay minerals. These analyzes were carried out in the minerals and rocks laboratory (LAMIR) at UFPR. This result of XRD were used to validate or support the probable's modes of occurrence by behavior of elements during leaching cycles.

Results

Mineralogy

The diffractograms shown in figures 3a and 3b are from the tailings sample. For a better distinction of clays, we made the treatment for clays that is shown in figure 3b. The figure 3a show in descending order the principal's minerals in tailings, where we have a higher percentage of quartz, pyrite, kaolinite, albite, sphalerite and calcite, and we found some secondary minerals like Voltaite, Potassium Aluminum Iron Sulfate Hydrate K₂Fe₈Al(SO₄)₁₂·18H₂O and, Coquimbite Fe_{1.68}Al_{0.32}(SO₄)₃·9(H₂O), Iron Aluminum Sulfate Hydrate.

In figure 3b the main peaks 4.88 and 4.47 Å indicate the presence hydrated iron sulfates, melanterite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) respectively. The peaks 3.05, 3.79 and 7.56 Å indicates the presence of gypsum, hydrated calcium sulfate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The peaks 13.3 and 6.70 Å indicates the presence of Hydrobasaluminite, hyper hydrated aluminum sulfate $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$, and the Peaks 3.3 and 4.2 Å indicate the presence of quartz.

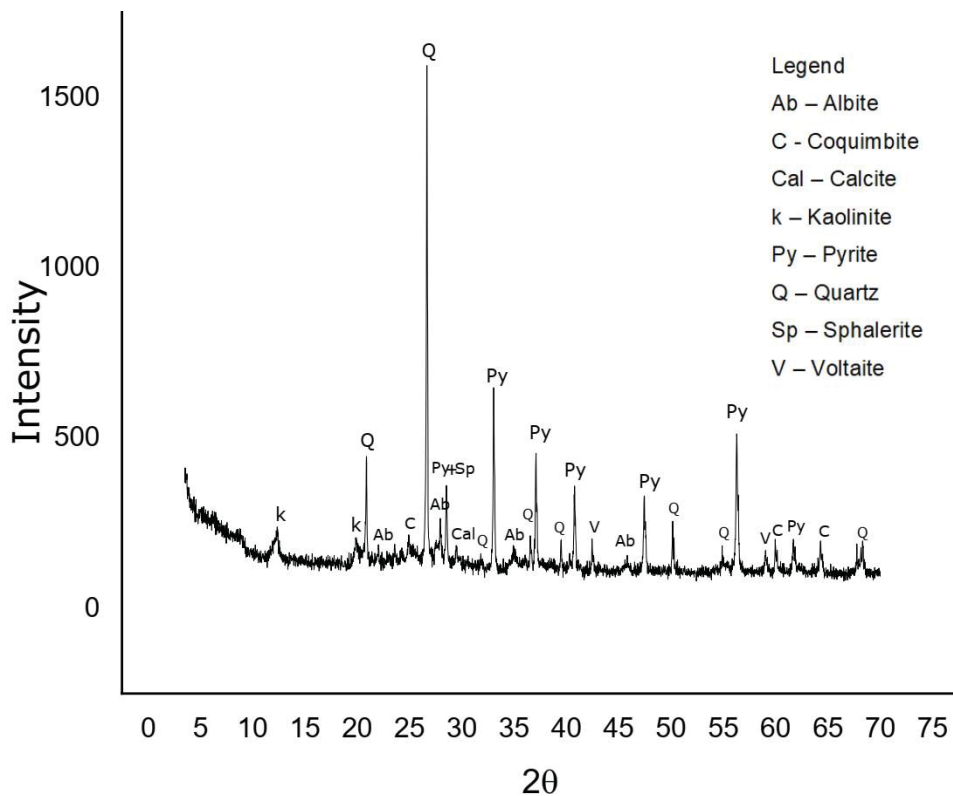


Fig. 3a Diffractograms of coal tailing from Figueira

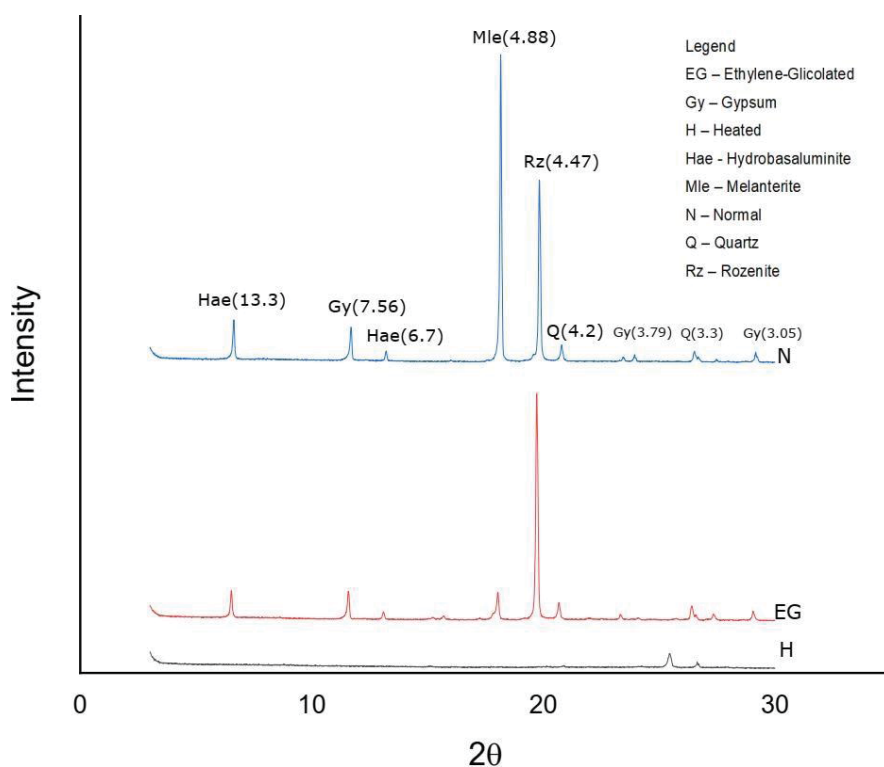


Fig. 3b Diffractograms of coal tailing from Figueira with clay treatment

Geochemical characterization of tailings

Geochemistry of major elements

The concentration of major elements showed at table 1, demonstrate the chemical composition of tailings from Figueira coal which is characterized by relative high level of major elements in his composition ($> 1\%$), in certain elements (14.42%Fe; 9.58%S; 1.89%Ca and 1.55%Al) and the remaining elements have concentrations below 1%.

Table 1. Major elements (values in wt. %)

Elements	Tailings
Na	0,075
K	0,412
Ca	1,893
Mg	0,219
Al	1,548
Fe	14,422
S	9,583

Geochemistry of minor and traces elements

The chemistry of minor and trace elements is shown in table 2, were Zn and Pb are the elements with concentration more than 1000 mg.kg^{-1} , arsenic and Mn have concentration more than 100 mg.kg^{-1} . The high concentration of Zn, Pb, As constitute anomalies, because the median values for the second plateau defined by (Licht 2001) are respectively 43.88, 15.43 and 2.41 mg.kg^{-1} . Table 2 Minor and trace elements

Elements	Unit	Tailings
As	mg.kg^{-1}	236.14
Cd	mg.kg^{-1}	11.69
Cr	mg.kg^{-1}	19.08
Cu	mg.kg^{-1}	24.87
Mn	mg.kg^{-1}	317.28
Mo	mg.kg^{-1}	17.97
Ni	mg.kg^{-1}	23.39
Pb	mg.kg^{-1}	1347.26
Sb	mg.kg^{-1}	9.79
Ti	mg.kg^{-1}	20.28
V	mg.kg^{-1}	12.52
Zn	mg.kg^{-1}	1980.79

Results of statics tests

The result of Fizz rating is absence of effervescence, which indicates that they have no reactive carbonate or minerals capable of neutralizing the acid, but the paste pH is low pH, in the range of 2.48 - 2.63, showing a tendency to generate acid drainage or the presence of some previously formed acid. In the two cases analyzed, the pH was lower using the 0.01 M CaCl_2 solution than distilled water. This results have already been reported by (Manharage and Rosa Filho 2020).

This result of ABA test were published on another paper of Manharage and Rosa Filho (2020). In this table below (table 3) show the high acidly potential ($\text{AP}= 299.37$) and negative neutralization potential ($\text{NP}=53.12$) which indicate low or absence ability to neutralize the acid produced. The table 3 shows also the results for the NAP test which show the same tendency of tailings with low pH after oxidation with hydrogen peroxide and the same is true for the NAP which demonstrate high potential. Comparing the two static methods, we can see that the ABA estimated higher acid production than NAP ($\text{NNP}=-263.25$ and $\text{NAP}=205.95$).

Table 3. Results of static tests

Sample	Sulfur forms			ABA (kg CaCO ₃ /t)				NA(kgCaCO ₃ /t)
	S total	S pyritic	S Sulfatic	AP	NP	NNP	RPN	NAP
Tailings	9.58	5.86	2.32	299.37	-53.12	-352.49	=-0.18	205.95

AP acid potential, NP neutralization potential, NNP net neutralization potential, RPN ratio between NP and AP, NAP - Net acid production

Result of humidity cells (HC)

In the HC teste we analyzed de punctual parameters presented on table 4, major elements presented on table 5, the minor and trace elements presented on table 6 and the correlations between elements in table 8. We also analyzed the depletion and mobility of major elements and minor and trace elements.

Punctual parameters

We considerate punctual parameters the pH, electrical conductivity (EC), redox potential (Eh) and sulfate concentration during the leaching periods. The results of this parameters on leaching tests are presented in table 4 for each sample. The pH have values between 2.42 to 3.65, which indicate the acid character of the leachate from this tailing. The EC presents values in the range of 2.00 to 16.49 mS/cm, high values which denote a high presence of cations and anions in solution. Sulfate concentrations in the range of 2,421.19 to 39,548.67 mg/L and accumulate of 113,924.30 mg/L. The Eh values in the range of 597.15 to 675 mV.

Table 4. Results of punctual parameters

Week	pH	EC (mS/cm)	Sulfate (mg/L)	Eh (mV)
0	2.64	16.49	39548.67	657.20
1	3.36	3.97	3789.47	613.20
2	2.56	8.82	7491.23	657.90
3	2.28	15.70	18353.98	675.00
4	2.42	12.05	12533.90	665.00
5	2.34	13.80	13172.73	665.70
6	3.48	3.48	2421.19	605.00
7	3.53	2.45	1227.26	603.80
8	3.65	2.00	1109.08	597.15
9	3.23	2.89	4361.61	625.00
10	3.18	2.70	4290.18	645.10
11	2.84	5.22	5625.00	655.60
Act.			113924.30	

Act. – accumulate; EC - Electric conductivity; Eh- oxy-reduction potential

Leaching of major elements

The results of the leaching tests regarding the mobilization of major elements are presented in table 5 which show the concentration of the elements during the leaching cycles. In general we have high concentration of elements in first wash (week 0) for mostly of elements.

Table 5. Concentration of major elements during the leaching cycles

Week	Concentration of major elements (mg/kg)						
	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	S
0	154.90	0.75	265.72	557.72	750.47	9181.65	6819.04
1	1.02	0.00	332.33	73.44	57.04	954.51	842.64
2	<0.5	0.17	326.99	43.81	106.14	1802.31	1565.46

3	<0.5	0.54	349.20	33.75	163.92	4769.21	3908.14
4	<0.5	0.90	337.47	20.57	76.57	2772.82	2232.12
5	2.84	0.56	353.16	17.91	64.80	2740.71	2409.26
6	28.88	1.54	355.78	4.13	6.28	727.09	596.34
7	12.87	0.97	293.31	2.52	3.57	325.19	380.31
8	14.41	1.01	204.29	1.35	2.16	302.63	278.05
9	25.73	13.98	238.57	5.05	8.92	537.09	475.20
10	18.46	3.01	187.20	10.91	23.34	904.52	741.61
11	10.83	1.00	172.19	14.92	35.04	1067.13	886.61
Act.	269.93	24.45	3416.20	786.08	1298.25	26084.86	21134.78

Act. – Accumulate

The depletion of major elements showed in figure 4, demonstrate that all major elements follows the same trend presented by Fe and S, presenting a non-uniform variation over the first 5 weeks, starting to stabilize from the 6th week onwards. In contrast, the Ca concentration start which a low value and increase on the week 1 and stay stable in almost all the analyzed period, with a slight variation between weeks 6 to 8.

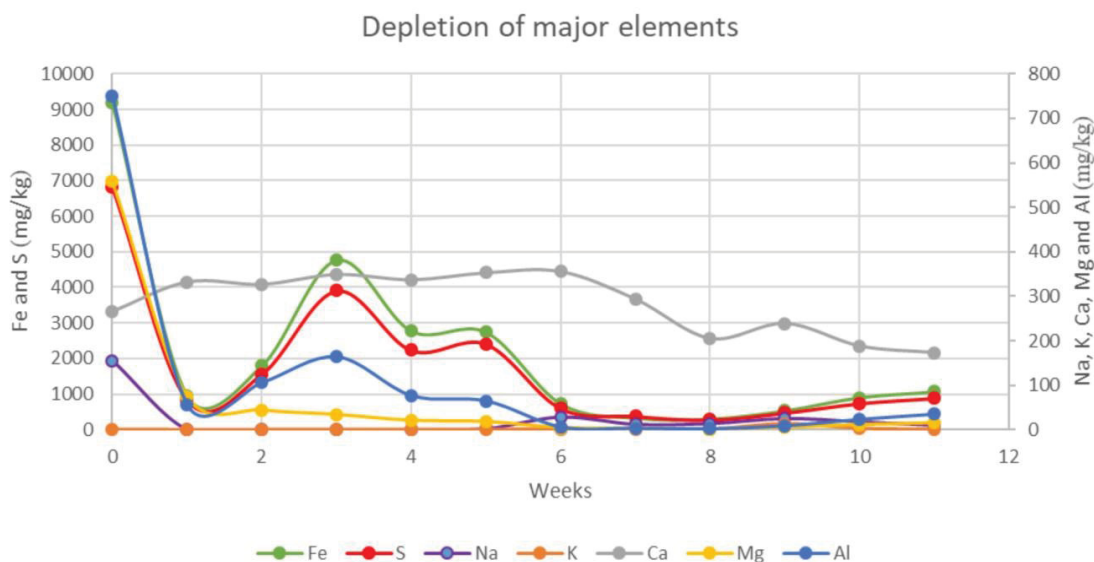


Fig. 4 Depletion of major elements in tailings from Figueira

Comparing the initial concentration of elements with the total content leached for each element we have a mobilization rate for the period under analysis in percentage, which is presented in figure 5. this graphic show in general low mobilization of major elements, where Na and Mg have $\approx 40\%$ mobilized, Ca, Fe and S $\approx 20\%$, and Al, K less than 10% .

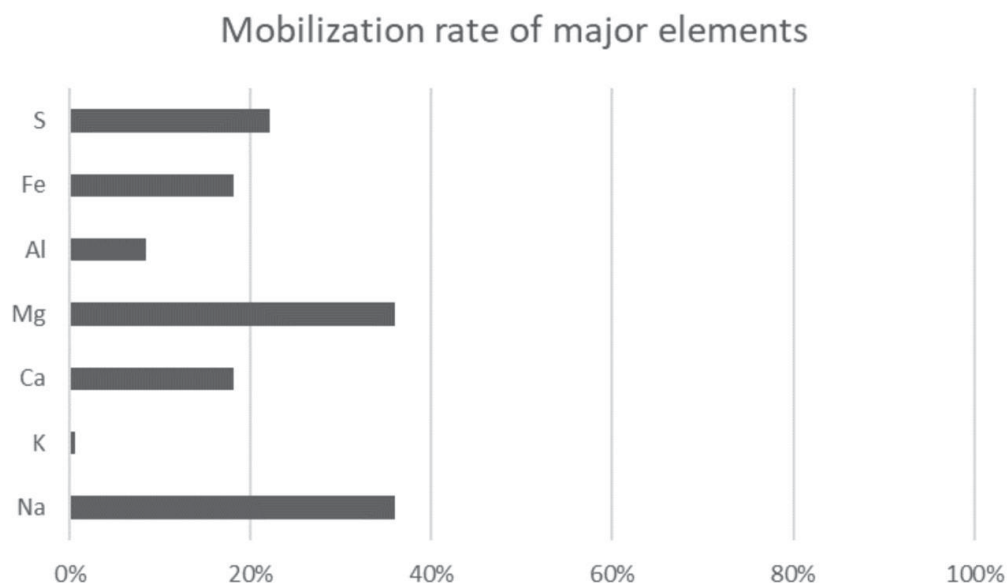


Fig. 5 Mobilization rates of major elements in tailings from Figueira

Leaching of minor and trace elements

The concentration of minor and trace elements during the leaching cycles is presented on table 6. In general, the first wash (week 0) was which most high concentration of elements were leached, as was verified for major elements.

Table 6. Depletion of minor and trace elements on tailings

Week	Concentration of minor and trace elements (mg/kg)											
	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sb	V	Zn
0	38.41	1.35	0.73	0,77	110.78	0,40	6.39	3.06	1.26	0.49	0.78	210.48
1	0.19	0.27	0.03	0,09	22.20	0,01	0.75	3.24	0.07	0.03	0.04	42.79
2	7.35	0.66	0.08	0,72	26.28	0,26	0.70	0.53	0.36	0.08	0.09	105.06
3	41.70	1.53	0.12	2,19	34.10	1,05	0.63	0.79	1.20	0.16	0.14	233.59
4	16.72	0.73	0.06	0,42	17.05	0,20	0.32	0.42	0.75	0.65	0.09	120.66
5	17.50	0.69	0.05	1,39	14.20	0,68	0.29	1.36	0.45	0.29	0.06	108.22
6	0.31	0.10	0.01	0,07	3.00	<0,01	0.06	0.38	0.04	0.03	0.01	14.14
7	0.08	0.04	0.01	0,08	1.89	<0,01	0.08	0.13	0.18	0.01	0.00	6.83
8	0.16	0.03	0.01	0,07	1.37	0,03	0.06	0.42	0.51	0.01	0.00	4.48
9	0.41	0.07	0.02	0,10	3.15	0,81	0.05	0.05	0.35	0.02	0.02	12.57
10	1.26	0.17	0.04	0,19	5.56	0,08	0.09	0.07	0.09	0.04	0.03	28.51
11	1.86	0.31	0.04	0,19	5.84	0,05	0.10	4.78	0.34	0.84	0.04	35.33
Act.	125.94	5.95	1.20	6,26	245.42	3,59	9.52	15.21	5.60	2.65	1.30	922.67

Act – Accumulate

The depletion of minor and trace elements is presented on figure 6, which demonstrate that the all elements presented have the same tendency as Zn, which actually has the same tendency as the larger elements, especially Fe and S presented on figure 4.

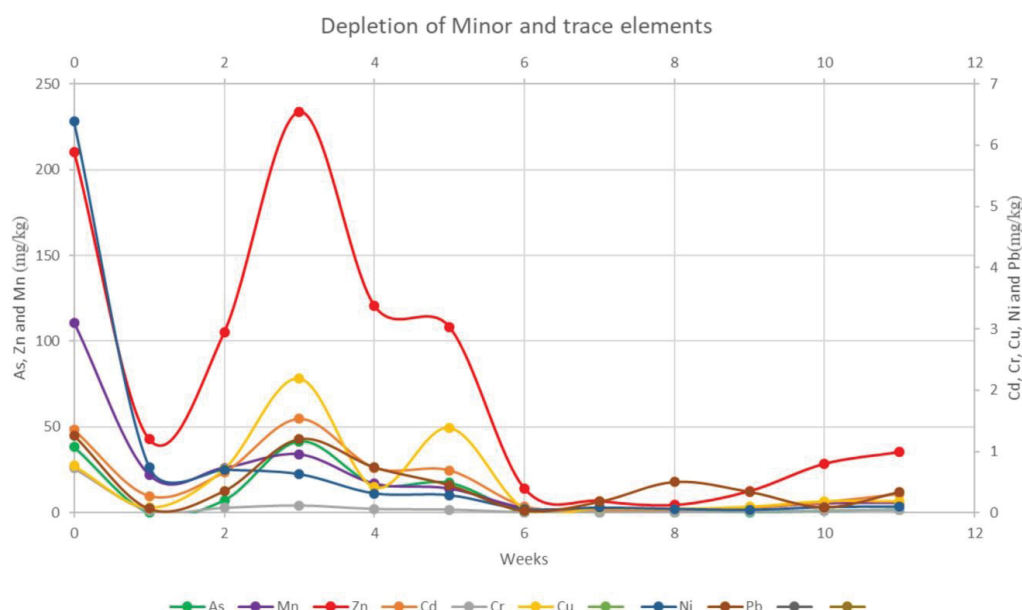


Fig. 6 Depletion of minor and trace elements in tailings from Figueira

The mobilization rates of minor and trace elements are presented in figure 7. In general the trace elements has greater mobility than the major elements. Mn is the element with more mobilization rate $\approx 80\%$. Arsenic, Cd, Zn and Ni have mobilization rates between 40 to 55%. Antimony, Cu and Mo have mobilization rates between 20-30% and, V, Cr and Pb have less than 10% mobilized.

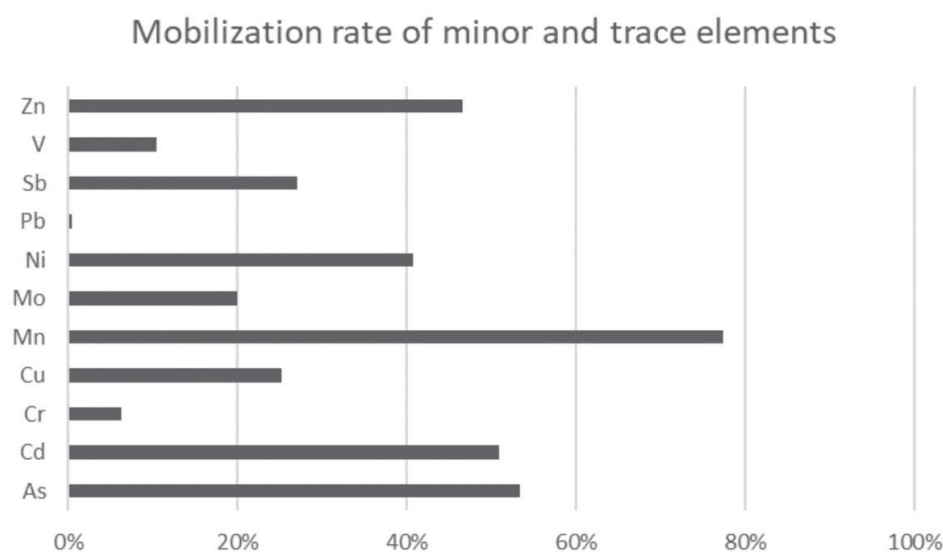


Fig. 7 Mobilization rates of minor and trace elements in tailings from Figueira

Discussion

Evaluation of AMD generation

The high capacity to generate acid was demonstrated by ABA and NAP tests due to the tailings having a high content of pyrite and a low content of carbonate minerals (calcite) detected by XRD. The minerals in high proportion in tailing are inert (quartz) or minerals of slow weathering such as kaolinite and albite, which have a neutralization potential (PN) between 0.5 to 2.9 (Bowell et al. 2000). The values of pH < 4 observed in the sample in the cell are in the range expected for rocks with a high content of Sulphur (9.58 wt. % S), they are in agreement with the findings of (Shuqair 2002; Campaner and Luiz-Silva

2009; Campaner et al. 2014) in the fields of tailings for coal from same region (Manharage and Rosa Filho 2020). The rates of cumulative sulfate is around 113,924.30 mg.kg⁻¹.

The ratio of sulfate concentration in the weekly can give us an important information about the sulfide oxidation rate of material in humidity cells and therefore releases contribution of precipitation secondary-mineral, by plotting the ratio of total iron concentration [Fe], against [SO₄²⁺], over the duration of the experiments. If pyrite dissolution is the dominant reaction contributing to the measured dissolved solids in the interstitial water, this ratio should be 0.5, since the stoichiometric formula of pyrite is FeS₂. An increase in the ratio can be interpreted as either due to dissolution of non-sulfide Fe-bearing phases, and/or sulfate precipitation and a decrease in can be attributed to Fe-mineral precipitation and/or sulfate mineral dissolution and also the dissolution of other sulfides aside from pyrite (e.g. sphalerite) can also decrease this ratio (Bowell et al. 2006; Sapsford et al. 2008). This ratio were plotted in figure 8, and were notable which in all weeks the ratio is below 0.5 due the dissolution of a sulfate salt and non-ferrous sulfide oxidation was dominant controls on leachate chemistry, this results is in agreement with the XRD were we found sphalerite, hydrate iron sulfate, gypsum and hydrobasaluminite, hyper hydrated aluminum sulfate. This can also explain the reason of low paste pH due the due to the occurrence of sulfate dissolution.

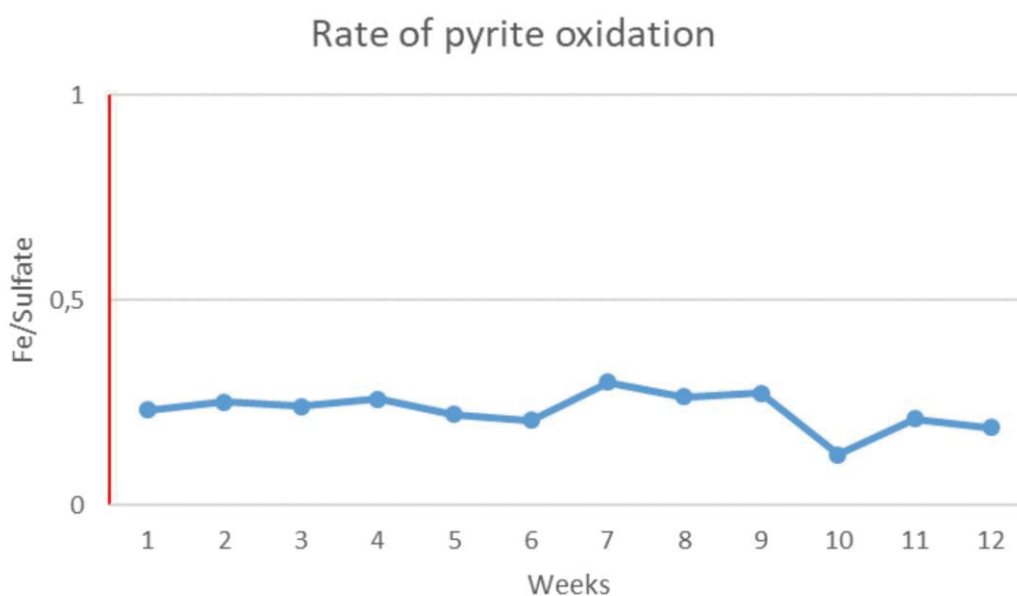


Fig. 8 Ratio [Fe] : [SO₄²⁻] to explain rates of pyrite oxidation in leaching cell

Probable's modes of occurrence of elements

The modes of occurrence in percent's presented for bituminous coals were proposed by (Finkelman et al. 2017) in his recent paper which quantify the modes of occurrence of 42 elements in coal, where the elements in Bold = High degree of confidence, non-bold = moderate degree of confidence, italics = low degree of confidence.

To analyze the relationship between elements we use the table 7, which show the Pearson correlation coefficient (r) compared to critical value (r*=95% and r#=99% levels of confidence), for N-2=degrees of freedom (in this case: 12-10=10; r*=0.671 and r#=0.776).

Major elements

Iron (Fe)

The concentration of Fe the tailings form Figueira is 144,220.00 mg.kg⁻¹. The iron in coal occurs in various forms, such as Fe sulfides (pyrite and Marcasite), Fe carbonates, Fe-bearing clays, Fe sulfates and organically bound Fe (Wang et al. 2008; Sia and Abdullah 2011). In bituminous coal the proportion of Fe is 50% present in sulfides (pyrite), 25% carbonates, 20% silicates, 5% other Phase (Finkelman et al. 2017). The mobilization rate of Fe is

≈ 20% in this study and have very strong correlation with S ($r=+0.99$) which is demonstrate in figure 12, and have no correlation with K ($r=-0.24$) and very weak with Ca ($r=+0.19$), suggesting the inorganic association, particularly in pyrite form, which corroborates with the results of x-ray diffraction presented on figure 3a.

Mostly of trace elements present on tailings have good correlation with Fe, such As ($r=+0.91$), Cd ($r=+0.88$), Cr ($r=+0.92$), Mn ($r=+0.95$), Ni ($r=+0.89$), Pb ($r=+0.86$), Ti ($r=+0.96$), V ($r=+0.93$), Zn ($r=+0.88$) and the same nine trace elements have also good relationship with S were the correlation coefficient are As ($r=+0.93$), Cd ($r=+0.90$), Cr ($r=+0.90$), Mn ($r=+0.94$), Ni ($r=+0.87$), Pb ($r=+0.87$), Ti ($r=+0.94$), V ($r=+0.91$) and Zn ($r=+0.91$). This good relationships demonstrate the evidence for the important role of pyrite as a source of key trace elements and it's also clear that as the content of pyrite increases in the coal the concentrations of the pyrite associated elements also increase (Spears and Tewalt 2009).

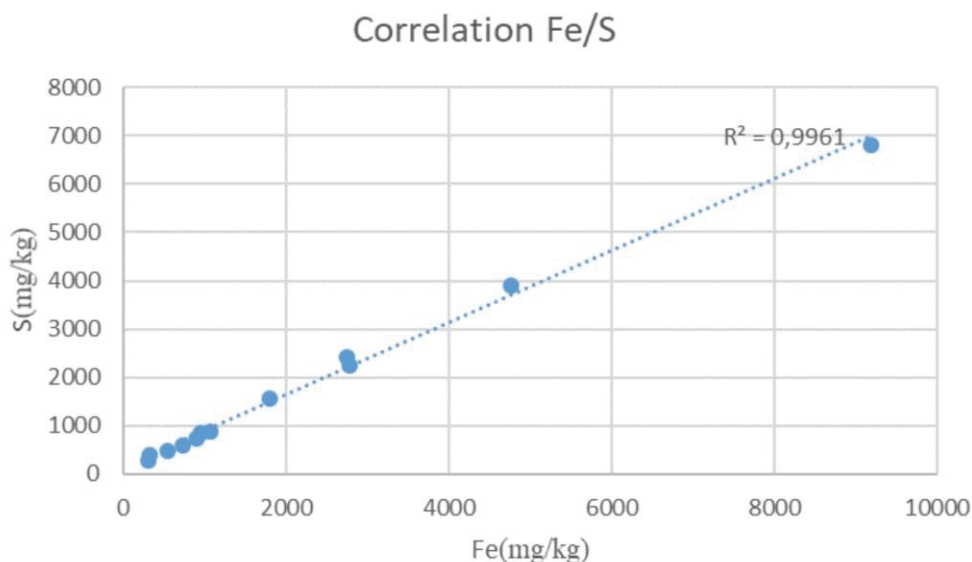


Fig. 9 Correlation between Fe/S

Aluminum (Al)

The Al concentration is around 15,480.00 mg.kg⁻¹. The concentration of Al in coals can related the presence of clay minerals (Sia and Abdullah 2011). In bituminous coals the proportion of Al is **90% silicate**, 10% organic association. The mobilization rate of Al is ≈10% due the low capacity for water extractable removes elements in silicates (Querol et al. 1996) and have very strong interrelationship with Mg ($r=+0.98$) which suggests the presence of illite/smectite mixed layer clays (Sia and Abdullah 2011). This results corroborate with the result found in XRD were we found small phase of illite and are in agreement with the findings with Cutruneo et al (2014) in coals from Figueira, which presented series mixed layer clays Illite/smectite more abundant in the mineral fraction, along with similar proportions of quartz.

The Illite/smectite mixed layer clays form when coalification attains the subbituminous coal stage ($\%R_r^1 = 0.4-0.5$), and disappear when an average temperature of 150 °C ($R_r=1\%$) is attained (Sia and

¹ R_r - random reflectance

Abdullah 2011). Therefore the presence of the illite/smectite series mixed layer clays in the Figueira coal is consistent with its degree of maturity, which range from 0.41% to 0.45% in southern Brazilian coal (Silva and Kalkreuth 2005) and indicates that the mixed layer clays were formed as result of coalification.

Potassium (K)

The concentration of potassium is around 4,124.00 mg.kg⁻¹. The occurrence of K is related exclusively in inorganic association, especially in silicates (Swaine 1990; Finkelman 1994; Huggins et al. 2009). In bituminous coal K is **95%** in silicate. The mobilization rate of K in this study is less than 5% may be due mainly to enrichment of clay, despite the correlation between Al and K (table 7) corroborating with results found by Cutruneo et al (2014) on coals from Figueira.

Sodium (Na)

The concentration of Na is around 750.00 mg.kg⁻¹. The presence of Na in coal is wrongly associated with associated with the organic matter (Ward 2002, 2016; Dai et al. 2020) due the proportion of Na represent nonminerals as dissolved salts or elements dissolved in the coal pore water. In bituminous coal Na is proportionally **80%** in silicate (primarily clays) and 20% organic association. The mobilization rate of Na in this study is ≈ 40 and have relationship good correlation with Al ($r=+0.90$) which suggest two source of Na, the non-minerals (considerate “Intimate organic association” Dai et al. 2020) and albite which was detected by x-ray diffraction (figure 3a).

Calcium (Ca)

The Ca concentration is around 18,930.00 mg.kg⁻¹. The Ca can both organically and inorganically, but in lowrank coals, significant proportion of Ca is in carboxyl-bound rather than carbonate (Sia and Abdullah 2011). In bituminous coal the proportion of Ca is **70%** carbonate, 20% organic, 5% silicate, 5% phosphate, etc. (Finkelman et al. 2017). Despite the mobilization rate of Ca was $\approx 20\%$ and have no relationship with Mg ($r=-0.03$) we detect the presence of calcite in minor phase by XRD presented in figure 3a. The reason why the mobility of Ca was low despite the existence of carbonate may be because of the form of occurrence (may be as non-minerals inorganic) or even because Ca is strongly retained in organic matter. The presence of calcite in coals from Figueira was reported by Levandowski and Kalkreuth (2009) and are in agreement with finding by Cutruneo et al (2014) where the calcite was in minor phases, mostly associated with vitrinite and the massive syngenetic calcite occurs separately or in association with massive pyrite, filling cells lumens or encrusting cellular walls.

Magnesium (Mg)

The concentrations of Mg is around 2,190.00. The presence of Mg in coal is commonly associated with clay minerals, as smectite and chlorite, as well to carbonates (Spears and Tewalt 2009; Sia and Abdullah 2011). In bituminous coals Mg is proportionally 30% silicate, 25% calcite, 25% ankerite/dolomite, 20% organic association (Finkelman et al. 2017). The mobilization rate of Mg is $\approx 40\%$ may be due the presence of Mg as non-mineral inorganic and/or due the elements such Mg and Na is less strongly held in organic matter than Ca which is less held than Al and Fe (Ward 2016). Although we suggested Mg is present in illite and mixed-layer clays (Spears and Tewalt 2009) as discussed for Al.

Minor and trace elements

Lead (Pb)

The concentration of Pb is around 1,347.20mg.kg⁻¹. The Pb in coal occurs predominantly as sulfides (mainly galena) or associated with other sulfides such as pyrite, in other less abundant compounds such as lead selenide (PbSe) (Finkelman 1994; Sia and Abdullah 2011) and crocoite (PbCrO₄) (Li et al. 2001), as well as Pb associated with organic matter (Swaine 1990). In bituminous coal Pb is proportionally 55% monosulfides (galena), 35% pyrite, 5% silicate, 5% other phase (Finkelman et al.

2017). Despite the low mobilization rate less than 3 %, Pb have good relationship with S ($r=+0.87$) and with Fe ($r=+0.86$) which happens may due the mode of occurrence of Pb which can directly affect his removal, because according to Finkelman (1994) Pb is easily removable when it is in the form of galena filling the seams of the layers of coal or in the form of galena connected to massive pyrite, but its removal can be very low when it is in the form of galena crystals disseminated in the organic matrix. The presence of galena in organic matrix was reported by Cutruneo et al (2014) in Brazilians coals and Pb were also reported in others sulfides minerals such pyrite, siderite and secondary minerals (e.g. hematite, melanterite, and jarosite). However we don't detect the presence of galena by XRD.

Arsenic (As)

The concentration of As is around 236.14 mg.kg⁻¹. The presence of As in coals appears most associated with pyrite, although arsenopyrite is another likely smaller host, but there may even be some organically associated (Finkelman 1994). In bituminous coals, Arsenic is proportionally **70%** present in **pyrite**, 15% clays, 15% *monosulfides, organic association and/or other phase* (Finkelman et al. 2017). Among trace elements Arsenic is one of the elements with more mobilization rate $\approx 55\%$ and have strong correlation with S ($r=+0.92$), and with Fe ($r=+0.90$) and we don't detect the presence of arsenopyrite in XRD, which suggest the association of As on the sulfides forms, principally as pyrite for this sample. This result is in agreement with finding by Cutruneo et al (2014) on southern Brazilians coals.

Zinc (Zn)

The Zn concentrations in the RGPr and RGMtz samples are 1,980.79. The occurrence of Zn in the coal can be in the form of sphalerite (ZnS) (Finkelman 1981a; Swaine 1990; Sia and Abdullah 2011), associated with pyrite and organic matter, however many studies prove his low organic affinity (Swaine 1990). In bituminous coals Zn is proportionally 45% present in sphalerite, 30% pyrite, 25% silicates (Finkelman et al. 2017). The mobilization rate of Zn in this study is $\approx 50\%$ and have strong correlations with and S ($r=+0.90$), Fe ($r=+0.90$) and also very strong correlation with Cd ($r=+0.99$) represented on figure 15, which suggest inorganic association, manly in sphalerite which corroborate result of XRD, were we found sphalerite with Cd, which is in agreement with finding by Depoi et al (2008) and Cutruneo et al (2014) were the sphalerite was the second sulfide mineral most present on Brazilians coals.

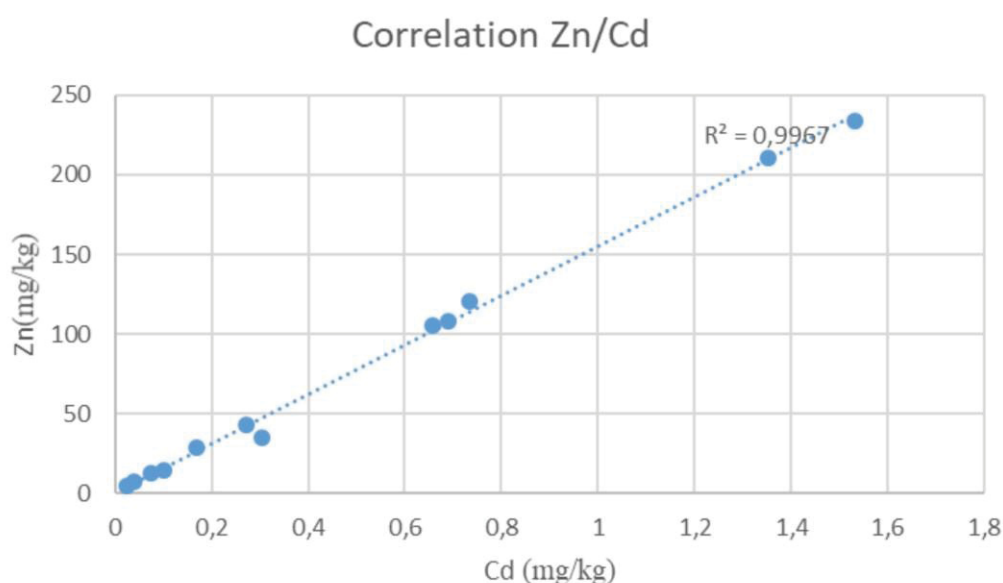


Fig. 10 Correlation between Zn/Cd

Cadmium (Cd)

The concentration of Cd is around 11.69 mg.kg⁻¹. The Cd in coals occurs normally in sphalerite, this information is consistent for most occurrence, but there may be minor amounts of Cd associated with other minerals, generally in sulfides (Finkelman 1981a). In bituminous coals Cd is present 65% in monosulfides (mainly sphalerite), 25% pyrite, 10% silicate (Finkelman et al. 2017). The mobilization rate of Cd more than 50% and as discussed above have very strong correlation with Zn. Swaine (1994) reported Sphalerite as is most probable source of Cd in most coals from North America, Europe and Australia, especially in high-rank coals.

Manganese (Mn)

The concentration of Mn is around 317.28 mg.kg⁻¹. The Mn is most common in coals, generally occurs in solid solution in the carbonate minerals siderite and ankerite and in the low-rank coals, lignite and brown coal, substantial part of the Mn can be organically associated (Finkelman 1981a; Swaine 1990), but some studies included Mn as trace element associated with clays minerals and associated with pyrite (Swaine 1990). In bituminous coals Mn is present 85% in calcite, 10% silicate, 5% *organic association* (Finkelman et al. 2017). Among trace elements Mn have more mobilization rate and have poor relationship with Ca (table 7), due the Mn²⁺ replace Ca²⁺ in solid solution, this suggest the Mn is present in calcite. However Cutruneo et al (2014) which observed the presence of siderite and pyrite enriched with Mn.

Nickel (Ni)

The concentration of Ni is around 23.39mg.kg⁻¹. Evidence indicates, substantial amounts of Ni may be organically associated (especially in low rank coal) and the inorganically associated of Ni occurs frequently with sulfides, as were reported various direct evidence of nickel sulfide minerals such as millerite (NiS), linnaeite (Co,Ni)₃S₄, ullmannite (NiSbS), as well in the form of traces in pyrite, galena, sphalerite, clausthalite and other minerals (Finkelman 1981a, 1994). However, Ni were also founded as trace constituent in zircons, an elemental gold particle, and a clay (Finkelman 1981a). In bituminous coal Ni is proportionally distributed 30% in clays, 25% pyrite 30% *linnaeite group and other monosulfides*, 15% *organic association, sulfates, carbonates* (Finkelman et al. 2017). The mobilization rate of Ni in this study is more than 40% and have good relationship with Fe(r=+0.89), similar with S(r =+0.87) which suggest us an inorganic association of Ni in sulfide minerals, principally pyrite. This result is in agreements with finding with Levandowski and Kalkreuth (2009) for coal from Figueira and Cutruneo et al (2014) for another southern Brazilians coals.

Antimony (Sb)

The concentration of Sb is around 9.79 mg.kg⁻¹. The occurrence of Sb in coal can be present in both organic and inorganic forms, as in solid solution in pyrite or as small accessory sulfides, such as stibnite (Sb₂S₃) and getchellite (AsSbS₃) but only crystals of ullmannite (NiSbS) were reported from coal as mineral of Sb (Finkelman 1981 apud Spencer 1910). In bituminous coals Sb is proportionally 55% in sulfide, 25% silicate, 10% monosulfide, 10% organic association and/or other phase (Finkelman et al. 2017). The mobilization rate of Sb in this study is ≈30% but demonstrate weak correlation with S and F (table 7) which can suggest inorganic and organic association. Cutruneo et al (2014) report the presence of Sb linked with pyrite and minor accessory sulfides and sulfates and also dispersed in organic matrix.

Chromium (Cr)

The concentration of Cr is around 19.08 mg.kg⁻¹. The occurrence of Cr in coal are not very well known or clarified, many studies classified Cr as from medium to high degree of organic association (Finkelman 1981a, 1994; Swaine 1990), but there are some evidence of inorganic association of Cr describe by (Filby et al. 1977) and the presence of chromite (FeCrO₄) was reported from the Waynesburg coal, and another evidence of association of Cr in clays mixed in organic matter (Finkelman 1981a). In bituminous coal Cr is distributed 75% in silicate, 10% sulfide, 10% organic

association, 5% oxide. The mobilization rate of Cr is less than 10% and have very strong correlation with Al ($r=+0.98$), Fe ($r=+0.92$) and Mg ($r=+0.99$) and negative with K ($r=-0.16$), which suggest a inorganic association (with clays) and may organic association, which is in agreement with observed by Cutruneo et al (2014) which detected Cr in organic association and inorganic association with clays (illite and chlorite), carbonate (siderite) and in crocoite.

Copper (Cu)

The concentrations of Cu is around 24.87 mg.kg⁻¹. The presence of Cu in coal is principally associated with the presence of chalcopyrite (CuFeS₂) (Finkelman 1981a), but there are some reports of certain minerals, as clay and carbonates (Swaine 1990; Sia and Abdullah 2011) and organic association (Finkelman 1981a; Swaine 1990). In bituminous coals Cu is proportionally 45% in pyrite, 30% chalcopyrite, 20% clays, 5% organic association (Finkelman et al. 2017). The mobilization rate of Cu is more than 25% and have strong correlations with Fe ($r=+0.92$) and S ($r=+0.93$) which suggest the association with sulfides, especially with pyrite, because we don't detected the presence of chalcopyrite by XRD. This result corroborate with Cutruneo et al (2014) which associate the Cu with pyrite.

Molybdenum (Mo)

The occurrence of Mo in coals is no clears or with no consensus, about organic or inorganic associations, moreover some reports correlated his presence with Sulphur and have identified in the association with pyrite (Finkelman 1981a). Therefore in some classifications Mo is included in moderate affinity organic or inorganic, because some studies proposed his organic affinity in low-rank coals and inorganic affinity in high-rank coals (Finkelman 1981a). in bituminous coals Mo is proportionally 55% sulfide, 30% silicate, 15% carbonate, sulfate, organic association (Finkelman et al. 2017). The concentration of Mo is around 17.97mg.kg⁻¹. The mobilization rate of Mo is around 20% and have moderate relationship with Fe and with S (table 7), which suggest inorganic and/inorganic association, which is in agreement with finding with Levandowski and Kalkreuth (2009) and Cutruneo et al (2014).

Vanadium (V)

The concentrations of V is around 12.52 mg.kg⁻¹. The occurrence of V in coals is related in organic and inorganic association, were found linked with clays mixed layer frequently and possibly in sulfides minerals (Finkelman 1981a; Sia and Abdullah 2011). In bituminous coals V is proportionally 65% in silicates, probably clays, 35% organic association, etc. (Finkelman et al. 2017). The mobilization rate of V is around little less than 10 % and have very strong relationship with Al ($r=+0.99$) and Mg ($r=+0.98$) but don't have relationship with K ($r=-0.15$), which suggest an inorganic association of V with clays mixed-layers in this sample, which is in agreements with reported by Finkelman (1981), Swaine (1990) and Sia and Abdullah (2011).

Conclusions

The presence of a high percentage of pyrite in tailings contributes significantly to form the AMD, main responsible for the dissolution of minor and trace elements present in the mineral phases, just as the same pyrite played an important role as an essential source of trace elements. The salts resulting from pyrite oxidation lowered the pH which was necessary to moving the trace elements into solution from other minerals in response to the lowered pH conditions and they dominated controls on leachate chemistry, which is verified by indirect evidence utilizing the ratio of iron to sulfate in solution.

The elements Al, Fe, S, K, Mg, and Na are more abundant in the inorganic constituents of the coal tailings. The presence of Ca are both organically and inorganically associated. The presence of Na are "Intimate organically associated". The elements As, Pb, Mn, Zn, Cd and Cu are principally associated with discrete minerals such as sulfides. Though a portion of these elements may also be associated organically associated.

Among the trace elements only the Mo and Sb were more organically associated.

The trace elements with the highest mobilization rates are those that were first associated with carbonates, specifically Mn, then those that were associated with sulfides such as As, Cd, Zn, Ni and Cu. The trace elements related to silicates such as V and Cr are those with the lowest mobility.

Acknowledgements: We are grateful to CAPES for financing the PhD grant to the research author. We also thank the Postgraduate Program in Geology for accepting this research project and creating conditions for its progress, as well as the laboratories of hydrogeological research and mineral analysis (Geology Department), and the laboratory of soil mineralogy (Sector of Agricultural Sciences) of the Federal University of Paraná. We also thank the Cambuí Mining Company, which fully supported the research.

References

- ASTM-D4972-18 (2018) Standard test method for soil pH. ASTM Stand Guid 1–6.
<https://doi.org/10.1520/D4972-18.2>
- ASTM D2492 – 02 (1970) Standard Test Method for Forms of Sulfur in Coal 1. Methods 37:1–5.
<https://doi.org/10.1520/D2492-02R07.2>
- ASTM D5744 – 13 (2018) Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity. 1–23. <https://doi.org/10.1520/D5744-13E01.2>
- Borba RF (2001) Balanço Mineral Brasileiro. Fontes Energ 1–19
- Bowell RJ, Rees SB, Parshley J V. (2000) Geochemical Predictions of Metal Leaching and Acid Generation : Geologic Controls and Baseline Assessment. In: Cluer JK, Price JG, Struhsacker EM, et al. (eds) Geology and Ore Deposits 2000: The Great Basin and Beyond Proceedings Volume II. Reno/Sparks, pp 799–823
- Bowell RJ, Sapsford DJ, Dey M, Williams KP (2006) Protocols affecting the reactivity of mine waste during laboratory-based kinetic tests. In: 7th International Conference on Acid Rock Drainage. American Society of Mining and Reclamation (ASMR), St. Louis MO, pp 247–270
- Campaner VP (2005) O CARVÃO NO MUNICÍPIO DE FIGUEIRA/PR: DA MINERAÇÃO À UTILIZAÇÃO. Universidade Estadual de Londrina
- Campaner VP, Luiz-Silva W (2009) Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. Quim Nova 32:146–152. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100028>
- Campaner VP, Luiz-Silva W, Machado W (2014) Geochemistry of acid mine drainage from a coal mining area and processes controlling metal attenuation in stream waters, southern Brazil. An Acad Bras Cienc 86:539–554. <https://doi.org/10.1590/0001-37652014113712>
- Cutruneo CMNL, Oliveira MLS, Ward CR, et al (2014) A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: Demonstration of electron beam applications. Int J Coal Geol 130:33–52. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.05.009>
- Dai S, Hower JC, Finkelman RB, et al (2020) International Journal of Coal Geology Organic associations of non-mineral elements in coal : A review. Int J Coal Geol 218:103347. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103347>
- Depoi FS, Pozebon D, Kalkreuth WD (2008) Chemical characterization of feed coals and combustion-byproducts from Brazilian power plants. Int J Coal Geol 76:227–236. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.013>
- Fernandes L (1999) Mineração de carvão e a qualidade da água: O caso de Criciúma. Universidade de São Paulo
- Filby RH, Shah KR, Sautter CA (1977) A study of trace element distribution in the solvent refined coal (SRC) process using neutron activation analysis. J Radioanal Chem 37:693–704. <https://doi.org/10.1007/BF02519382>
- Finkelman RB (1981a) Modes of occurrence of trace elements in coal. US Geol Surv Circ. [https://doi.org/10.1016/s0166-5162\(00\)00043-4](https://doi.org/10.1016/s0166-5162(00)00043-4)
- Finkelman RB (1981b) Mode of occurrence of trace elements in coal. In: Swaine DJ (ed) Trace elements in coal, 1st edn. Butterworth-Heinemann, London, pp 27–49

- Finkelman RB (1994) Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. *Fuel Process Technol* 39:21–34. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)90169-4](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)90169-4)
- Finkelman RB, Palmer CA, Wang P (2017) Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *Int J Coal Geol*. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.09.005>
- Gaillardet J, Viers J, Dupré B (2006) *Trace Elements in River Waters*. Elsevier Ltd
- Huggins FE, Seidu LBA, Shah N, et al (2009) International Journal of Coal Geology Elemental modes of occurrence in an Illinois # 6 coal and fractions prepared by physical separation techniques at a coal preparation plant. *Int J Coal Geol* 78:65–76. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.10.002>
- Levandowski J, Kalkreuth W (2009) Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. *Int J Coal Geol* 77:269–281. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.05.005>
- Li Z, Moore TA, Weaver SD, Finkelman RB (2001) Crocoite: An unusual mode of occurrence for lead in coal. *Int J Coal Geol* 45:289–293. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(00\)00024-0](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(00)00024-0)
- Licht OAB (2001) A geoquímica multielementar na gestão ambiental: Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis a prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil. Universidade Federal do Paraná
- Maack R (2001) Breves Notícias Sobre a Geologia dos Estados do Paraná e Santa Catarina. *Brazilian Arch Biol Technol jubilee*:169–288. <https://doi.org/10.1590/s1516-89132001000500010>
- Manharage MJFM, Rosa Filho EF da (2020) A Comparison Between Predictive Tests Results and Natural Weathering in the Figueira Mine, in Southern Brazils. *Mine Water Environ*. <https://doi.org/10.1007/s10230-020-00690-x>
- Querol X, Juan R, Lopez-soler A, et al (1996) Mobility of trace elements from coal and combustion wastes. *Fuel* 75:821–838
- Sapsford DJ, Howell RJ, Dey M, Williams KP (2008) Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. *Miner Eng* 22 25–36
- Shuqair SMS (2002) Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no estado do Paraná. University of São Paulo
- Sia SG, Abdullah WH (2011) Concentration and association of minor and trace elements in Mukah coal from Sarawak, Malaysia, with emphasis on the potentially hazardous trace elements. *Int J Coal Geol* 88:179–193. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.09.011>
- Silva MB, Kalkreuth W (2005) Petrological and geochemical characterization of Candiota coal seams, Brazil - Implication for coal facies interpretations and coal rank. *Int J Coal Geol* 64:217–238. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.04.003>
- Spears DA, Tewalt SJ (2009) The geochemistry of environmentally important trace elements in UK coals, with special reference to the Parkgate coal in the Yorkshire-Nottinghamshire Coalfield, UK. *Int J Coal Geol* 80:157–166. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.08.010>
- Swaine DJ (1994) Galena and Sphalerite Associated with Coal Seams. *Sediment-Hosted Zn-Pb Ores* 9:349–350
- Swaine DJ (1990) *Trace Elements in Coal*, 1st Editio. Butterworth-Heinemann
- Swaine DJ (2000) Why trace elements are important. 21–33
- Wang J, Yamada O, Nakazato T, et al (2008) Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence. *Fuel* 87:2211–2222. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.012>
- Ward CR (2002) Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *Int J Coal Geol* 50:135–168. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00117-9)
- Ward CR (2016) Analysis, Origin and Significance of Mineral Matter in Coal: An updated review. *Int J Coal Geol*. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.07.014>

Table 7. Correlation within elements

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	S	Sb	V	Zn
Al	1																		
As	0.73	1																	
Ba	-0.03	0.16	1																
Ca	0.04	0.35	0.31	1															
Cd	0.7	0.98	0.14	0.39	1														
Cr	1	0.69	-0.04	-0.02	0.65	1													
Cu	0.31	0.83	0.42	0.47	0.84	0.25	1												
Fe	0.94	0.91	0.1	0.2	0.88	0.92	0.57	1											
K	-0.18	-0.26	-0.13	-0.31	-0.33	-0.16	-0.26	-0.24	1										
Mg	0.98	0.6	-0.06	-0.03	0.57	0.99	0.15	0.87	-0.15	1									
Mn	0.99	0.76	-0.03	0.13	0.75	0.98	0.37	0.95	-0.23	0.96	1								
Mo	0.23	0.66	0.33	0.27	0.62	0.19	0.79	0.43	0.38	0.1	0.26	1							
Na	0.9	0.45	-0.11	-0.18	0.37	0.93	-0.02	0.75	0.04	0.94	0.84	0.04	1						
Ni	0.99	0.63	-0.06	0.00	0.6	0.99	0.19	0.89	-0.17	1	0.97	0.13	0.93	1					
Pb	0.73	0.93	0.01	0.14	0.89	0.7	0.69	0.86	-0.15	0.61	0.74	0.6	0.49	0.64	1				
S	0.93	0.93	0.13	0.23	0.9	0.9	0.62	1	-0.26	0.85	0.94	0.47	0.72	0.87	0.87	1			
Sb	0.33	0.33	0.09	-0.17	0.37	0.34	0.12	0.4	-0.24	0.29	0.3	-0.01	0.21	0.29	0.41	0.4	1		
V	1	0.71	-0.04	0	0.67	1	0.27	0.93	-0.15	0.98	0.98	0.21	0.92	0.99	0.72	0.91	0.35	1	
Zn	0.71	0.97	0.14	0.41	1	0.66	0.84	0.88	-0.32	0.57	0.76	0.62	0.37	0.61	0.89	0.91	0.35	0.68	1

Statistically significant correlation for 95% confidence level

Statistically significant correlation for 99% confidence level